

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 工程學(二)科

第二名

團隊合作獎

052408

別「碳」氣！讓稻穀「銀」你變「醇」！——
奈米光觸媒還原 CO₂ 為 CH₃OH 與 C₂H₅OH

學校名稱：國立中興大學附屬高級中學

作者： 高二 吳 彤 高二 林辰翰 高二 王亭歲	指導老師： 游宗憲 王湘鈴
-----------------------------------------------	-----------------------------

關鍵詞：奈米光觸媒、二氧化矽、甲醇

摘要

本研究將洗淨後的廢棄稻殼，以溫度 600°C、時間 4 小時，鍛燒成 SiO₂，固定 SiO₂ 1g 並加入 AgNO₃，以 Ag 作為電子載體，製備 Ag/SiO₂ 奈米光觸媒。將定量觸媒加入已通 1 小時 CO₂ 的 NaOH_(aq) 中，以紫外光照射進行半導體光催化反應。以 AgNO₃ 的重量百分濃度為變因，發現重量百分濃度 10wt% 之光觸媒將 CO₂ 轉化為 CH₃OH 及 C₂H₅OH 的效果比其他比例之觸媒的效果佳，故對其進行研究與改良。因此，將已合成之 10wt% 光觸媒分別以時間與溫度為變因，鍛燒為 Ag/Ag₂O/SiO₂ 奈米光觸媒，分析討論其產生 CH₃OH 和 C₂H₅OH 的效果，並與未鍛燒的觸媒進行比較。

壹、研究動機

當學到基礎化學第四章——環境與化工時，得知人類排放的 CO₂ 日益增加，更在 2019 年底達到 360 億公噸，造成溫室效應日益嚴重，減少 CO₂ 排放量是人類目前面臨的一大挑戰，希望能藉由開發高效率的光催化還原 CO₂ 系統，使之形成碳循環，並產生具利用價值的物質。也得知奈米光觸媒能在紫外光下發生光催化效果，希望能從生活中找出效果顯著並符合環保的原料，製成觸媒，使 CO₂ 還原，對人類面臨的環境汙染，必然有幫助。

貳、研究目的

- 一、利用日常生活中的各種廢棄殼類（稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子殼）製成觸媒進行光催化反應，將 CO₂ 轉化為 CH₃OH 及 C₂H₅OH，並使用氣相層析儀（GC）分析找出產物濃度最高之觸媒。
- 二、比較觸媒置於不同 NaOH_(aq) 濃度（0.5M、1M）中，對於光催化反應產 CH₃OH、C₂H₅OH 濃度之影響並找出較佳濃度。
- 三、改變光觸媒之 Ag 吸附量，找出 CO₂ 轉換 CH₃OH、C₂H₅OH 效率最佳的比例。
- 四、以 AgNO₃ 重量百分濃度 10% 之觸媒進行鍛燒，並改變鍛燒條件（溫度:100°C、200°C、300°C、400°C；時間:1hr、2hr、3hr、4hr），找出最佳鍛燒條件及比較有無鍛燒之差異。
- 五、將不同條件的觸媒進行儀器檢測（SEM、EDS、XRD、DRS、PL），並探討不同條件之觸媒對 CH₃OH、C₂H₅OH 產量之影響。

參、研究設備及器材

一、研究藥品

去離子水、 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ 、 $\text{NaOH}(\text{s})$ 、稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子殼

二、研究器材

燒杯、量筒、滴管、滴定管、電子天平、刮勺、磁性攪拌子、磁力攪拌器、濾紙、秤量紙、蒸發皿、錫箔紙、烘箱、封口蠟膜、研鉢與杵、光反應容器、1ml 針筒、抽濾裝置、酸鹼度計、光反應爐、可程式電氣高溫爐、氣相層析儀(GC)、X 光繞射分析儀(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、分光光譜儀(DRS)、螢光光譜儀(PL)



光反應爐



氣相層析儀(GC)



X 光繞射分析儀(XRD)



掃描式電子顯微鏡(SEM)



分光光譜儀(DRS)



螢光光譜儀(PL)

肆、研究過程與方法

一、研究架構圖

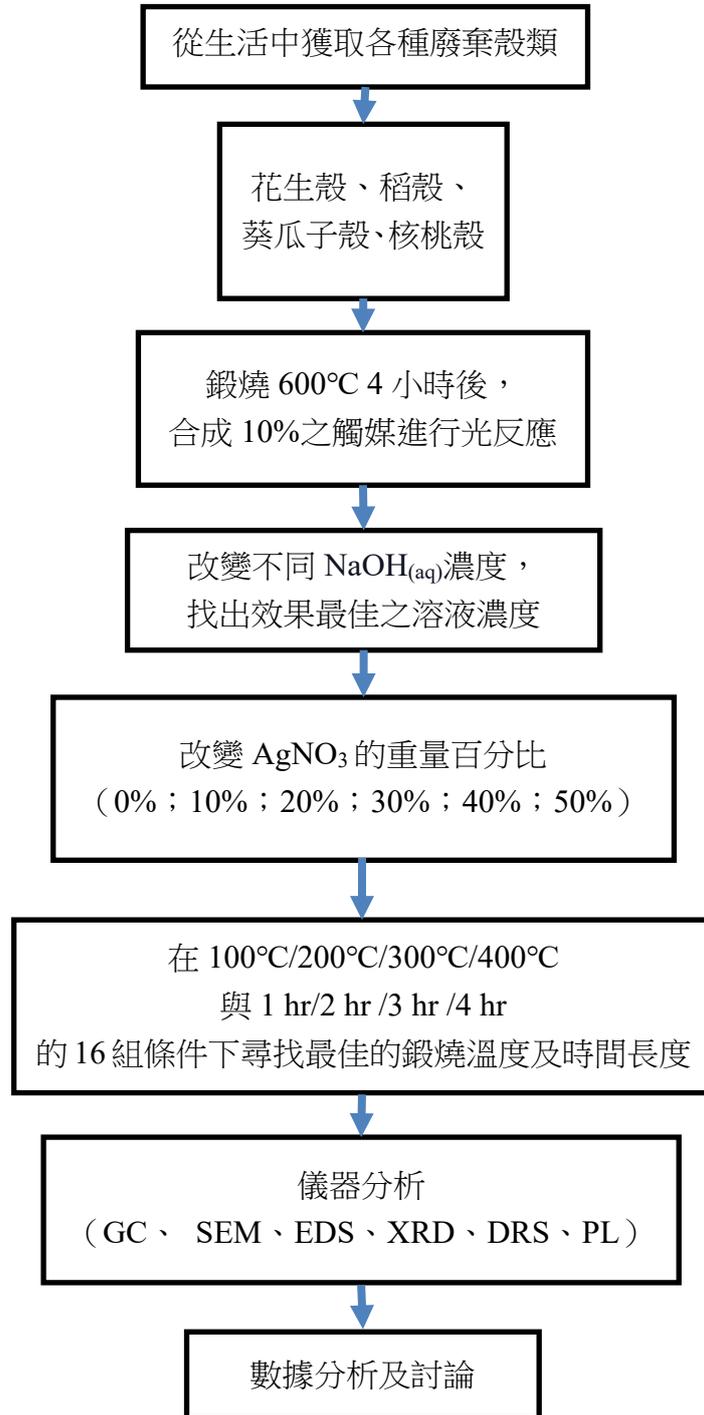


圖 4-1 研究架構圖

二、研究原理

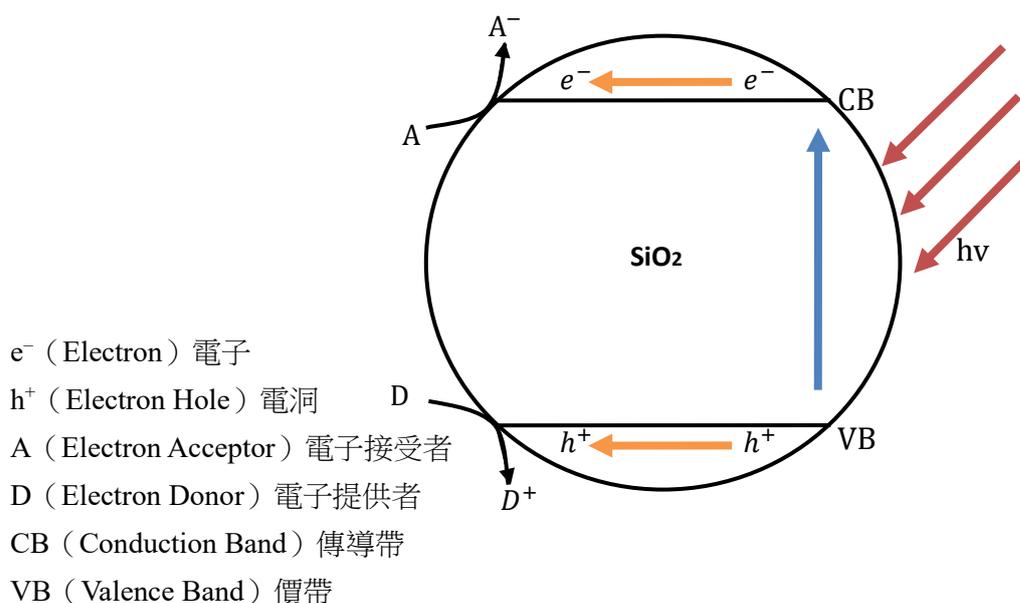


圖 4-2 光觸媒反應圖

光觸媒反應原理：

當光觸媒受到光線照射後，電子會從價帶躍遷至導電帶，如圖 4-2，因而產生電子—電洞對，其中電子具還原性，電洞具氧化性。電子電洞具有很強的氧化還原能力，可將 CO_2 、 H_2O 、 O_2 等反應物轉換成 CH_3OH 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

三、實驗步驟

(一) 製作觸媒

1. 蒐集稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子殼，並清洗之。
2. 於 600°C 下，將殼鍛燒 4 小時，再將產物以研鉢與杵磨細（以下以稻殼鍛燒後產生之 SiO_2 代表之）。
3. 秤量 1g SiO_2 ，置於 50ml 去離子水中，以超音波震盪器震盪 25 分鐘。
4. 欲製作 10wt% 之觸媒，因此秤量 1/9g $\text{AgNO}_{3(s)}$ ，加入裝有 50ml 去離子水之燒杯中，以磁力攪拌器固定轉速 300rpm 攪拌至溶解；製作其他 $\text{AgNO}_{3(s)}$ 重量比，則調整加入之 $\text{AgNO}_{3(s)}$ 重量。
5. 將 $\text{AgNO}_{3(aq)}$ 加入滴定管，滴定 SiO_2 與去離子水之混合物，並以 300rpm 攪拌 SiO_2 與去離子水混合物。
6. 校正酸鹼度計，放入裝有 SiO_2 與去離子水混合物之燒杯中測量其 pH 值。

7. 滴定完成後，以 1M 或 5M 之 $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ 將 pH 值調整為 pH=10，封上保鮮膜，固定轉速 300rpm，以磁力攪拌器攪拌 24 小時。
8. 攪拌完成後，過濾混合物，在抽濾裝置裝上孔洞大小為 $0.45\mu\text{m}$ 之濾紙，並固定濾出 800ml 之水量。
9. 取出濾紙，置於蒸發皿中，蓋上戳洞之錫箔紙後，放入定溫 80°C 之烘箱烘乾。
10. 待水分蒸發，取出觸媒，以研鉢與杵磨細後，裝入樣品瓶，並封上封口蠟膜。
11. 如欲製作 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 觸媒，則以烘乾之未鍛燒觸媒置於高溫爐中以不同溫度（ 100°C 、 200°C 、 300°C 、 400°C ）與不同時間（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒。
12. 鍛燒完成後，將觸媒取出磨細，置於樣品瓶中，並封上封口蠟膜。

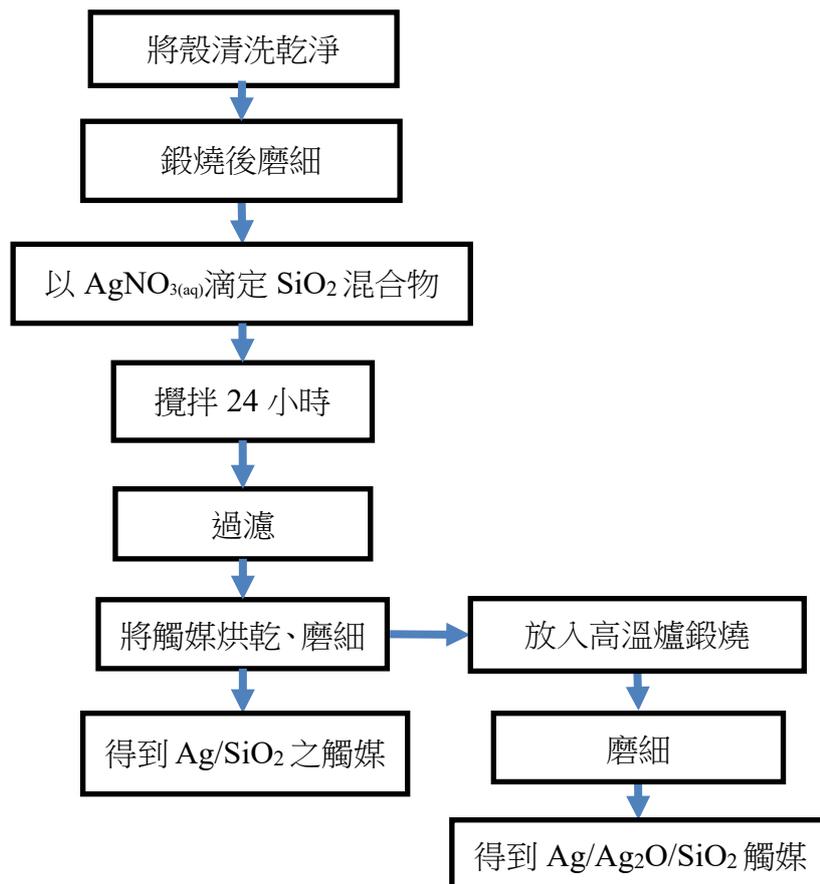


圖 4-3 觸媒製作流程圖

(二) 進行半導體光催化反應

1. 以製作 1M NaOH_(aq)為反應溶液為例，使用量筒量測 500ml 去離子水、電子天平秤量 20g NaOH_(s)，將二者裝在反應容器中，以磁力攪拌器固定轉速 300rpm 攪拌至 NaOH_(s)完全溶解。
2. 將 CO_{2(g)}通入 NaOH_(aq)中 1 小時，以磁力攪拌器轉速為 300rpm 攪拌。
3. 通完 CO₂ 後，使用裝有墊片的軟塞封住反應器，並用 1ml 針筒抽取反應容器裡的氣體 1ml，並將氣體打入氣象層析儀(GC)中進行分析，此為第 0 針。
4. 將反應容器放入光反應爐中，以紫外光照射之，每 30 分鐘取樣一次，共取樣八次（第 1 針~第 8 針），4 小時後結束反應。
5. 使用電腦分析數據。

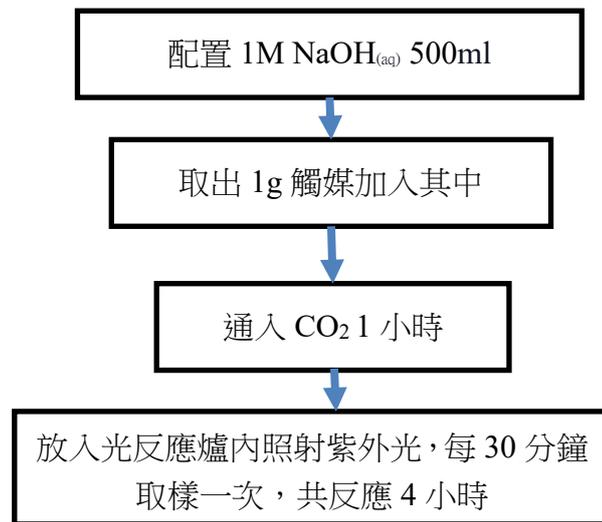
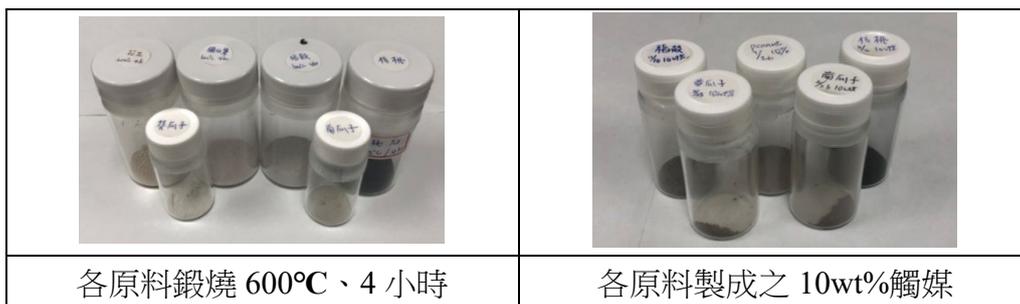


圖 4-4 光反應實驗流程圖

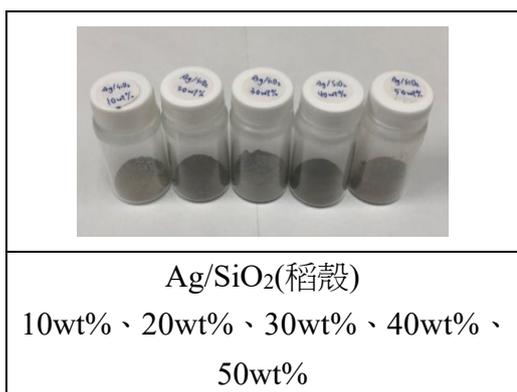
伍、研究結果與討論

一、不同實驗階段之粉體

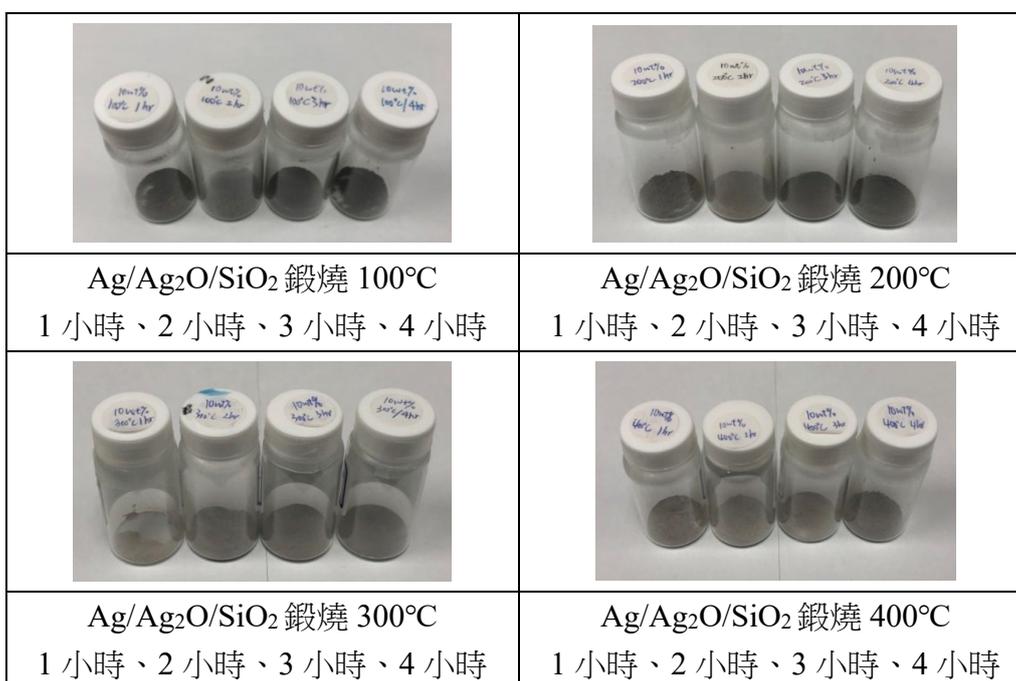
(一) 不同原料製成之觸媒



(二) 以稻殼為原料製成不同 AgNO_3 重量百分比之 Ag/SiO_2 觸媒



(三) 不同鍛燒溫度與鍛燒時間製成之 $\text{Ag/Ag}_2\text{O/SiO}_2$ 觸媒



二、奈米光觸媒於各變因下催化 CO_2 產生之 CH_3OH 濃度

(一) 不同原料製成之 AgNO_3 重量百分比 10wt%觸媒

固定各原料（稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子）以 600°C 、4 小時鍛燒後之產物 1g，製成 10wt%觸媒，置於 1.0M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 中，進行光反應，產生之 CH_3OH 濃度數據，如表 5-1。

表 5-1 不同原料製成之 AgNO_3 重量百分比 10wt%之觸媒產 CH_3OH 實驗數據(ppm)

觸媒 \ 時間	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
稻殼	0	12.60	49.25	102.65	171.78	222.87	331.11	350.94	370.15
花生殼	0	3.76	22.82	38.43	57.69	98.00	104.74	129.47	143.14
核桃殼	0	0.00	8.48	20.58	39.96	64.18	86.50	108.20	184.12
葵瓜子殼	0	4.68	18.47	36.06	60.17	80.75	100.93	129.70	144.26

(二) 置於不同 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度中之 AgNO_3 重量比 10wt% 之 Ag/SiO_2 觸媒

固定以 600°C 、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO_2 1g，製成 10wt% Ag/SiO_2 觸媒，將其置於不同體積莫耳濃度下之 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (0.5M、1.0M) 中，進行光反應，產生之 CH_3OH 濃度數據，如表 5-2。

表 5-2 10wt% 觸媒置於不同 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度中反應產 CH_3OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
0.5M	0	14.12	34.88	68.29	99.20	130.21	155.07	181.15	180.19
1.0M	0	12.60	49.25	102.65	171.78	222.87	331.11	350.94	370.15

(三) 1M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 、不同 AgNO_3 重量比之 Ag/SiO_2 觸媒

固定以 600°C 、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO_2 1g，製成不同 AgNO_3 重量百分比 (10wt%、20wt%、30wt%、40wt%、50wt%) 之 Ag/SiO_2 觸媒，置於 1.0M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 中，進行光反應，產生之 CH_3OH 濃度數據，如表 5-3。

表 5-3 不同 $\text{AgNO}_{3(\text{s})}$ 重量比之 Ag/SiO_2 觸媒產 CH_3OH 實驗數據(ppm)

時間 觸媒	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
0wt%	0	22.82	70.31	142.84	184.93	214.77	248.81	265.26	280.88
10wt%	0	12.60	49.25	102.65	171.78	222.87	331.11	350.94	370.15
20wt%	0	49.83	63.34	136.40	181.68	214.30	249.34	271.42	299.34
30wt%	0	15.50	47.31	98.58	129.41	166.98	198.78	213.91	243.04
40wt%	0	56.38	86.43	124.11	184.43	212.28	221.21	233.63	245.62
50wt%	0	20.95	43.63	73.97	117.06	153.06	178.94	197.72	227.67

(四) 改變鍛燒溫度或鍛燒時間長度

1. 固定鍛燒溫度 100°C 、不同鍛燒時間長度之 $\text{Ag/Ag}_2\text{O/SiO}_2$ 觸媒

固定以 600°C 、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO_2 1g，製成之 10wt% Ag/SiO_2 觸媒，再以溫度 100°C ，不同時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時) 鍛燒之，製成 $\text{Ag/Ag}_2\text{O/SiO}_2$ ，以其為觸媒置於 1.0M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 中，進行光反應，產生之 CH_3OH 濃度數據，如表 5-4。

表 5-4 以 100°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/1 hr	0	13.10	34.45	69.67	105.61	141.60	180.15	201.35	219.04
100°C/2 hr	0	21.06	51.67	70.98	112.53	131.28	191.30	196.56	248.17
100°C/3 hr	0	40.68	52.74	83.00	142.25	171.20	179.04	203.80	223.04
100°C/4 hr	0	1.45	15.65	49.37	65.95	105.01	100.77	136.35	143.32

2. 固定鍛燒溫度 200°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 200°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-5。

表 5-5 以 200°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
200°C/1 hr	0	21.82	64.20	107.19	168.62	217.64	278.00	305.91	334.25
200°C/2 hr	0	30.56	71.54	115.40	150.85	219.88	264.99	373.43	397.32
200°C/3 hr	0	18.04	37.67	62.38	100.08	176.96	212.59	263.52	295.15
200°C/4 hr	0	61.51	87.68	109.94	109.29	158.33	169.37	188.86	201.97

3. 固定鍛燒溫度 300°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 300°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-6。

表 5-6 以 300°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
300°C/1 hr	0	15.42	49.19	102.73	164.77	246.66	256.72	359.09	387.75
300°C/2 hr	0	53.71	115.99	164.49	195.28	333.68	395.13	419.83	442.82
300°C/3 hr	0	17.82	53.59	87.33	115.88	198.09	233.87	295.48	370.40
300°C/4 hr	0	33.38	52.42	78.16	132.25	243.70	305.11	311.62	361.94

4. 固定鍛燒溫度 400°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 400°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於之 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-7。

表 5-7 以 200°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
400°C/1 hr	0	22.53	60.50	67.83	115.16	144.01	147.12	171.63	192.37
400°C/2 hr	0	8.88	30.77	52.11	66.82	88.58	155.09	186.52	244.45
400°C/3 hr	0	37.89	74.01	118.88	136.82	199.91	227.56	232.04	240.26
400°C/4 hr	0	5.11	19.25	41.75	68.23	104.31	111.46	127.18	160.26

5. 固定鍛燒時間長度 1 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，以不同溫度（100°C、200°C、300°C、400°C），鍛燒 1 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-8。

表 5-8 以不同溫度、鍛燒 1 小時製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/1 hr	0	13.10	34.45	69.67	105.61	141.60	180.15	201.35	219.04
200°C/1 hr	0	21.82	64.20	107.19	168.62	217.64	278.00	305.91	334.25
300°C/1 hr	0	15.42	49.19	102.73	164.77	246.66	256.72	359.09	387.75
400°C/1 hr	0	22.53	60.50	67.83	115.16	144.01	147.12	171.63	192.37

6. 固定鍛燒時間長度 2 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，以不同溫度（100°C、200°C、300°C、400°C），鍛燒 2 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-9。

表 5-9 以不同溫度、鍛燒 2 小時製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/2 hr	0	21.06	51.67	70.98	112.53	131.28	191.30	196.56	248.17
200°C/2 hr	0	30.56	71.54	115.40	150.85	219.88	264.99	373.43	397.32
300°C/2 hr	0	53.71	115.99	164.49	195.28	333.68	395.13	419.83	442.82
400°C/2 hr	0	8.88	30.77	52.11	66.82	88.58	155.09	186.52	244.45

7. 固定鍛燒時間長度 3 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定使用以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，以不同溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)，鍛燒 3 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-10。

表 5-10 以不同溫度、鍛燒 1 小時製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/3 hr	0	40.68	52.74	83.00	142.25	171.20	179.04	203.80	223.04
200°C/3 hr	0	18.04	37.67	62.38	100.08	176.96	212.59	263.52	295.15
300°C/3 hr	0	17.82	53.59	87.33	115.88	198.09	233.87	295.48	370.40
400°C/3 hr	0	37.89	74.01	118.88	136.82	199.91	227.56	232.04	240.26

8. 固定鍛燒時間長度 4 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，以不同溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)鍛燒 1 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 CH₃OH 濃度數據，如表 5-11。

表 5-11 以不同溫度、鍛燒 1 小時製成之觸媒產 CH₃OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/4 hr	0	1.45	15.65	49.37	65.95	105.01	100.77	136.35	143.32
200°C/4 hr	0	61.51	87.68	109.94	109.29	158.33	169.37	188.86	201.97
300°C/4 hr	0	33.38	52.42	78.16	132.25	243.70	305.11	311.62	361.94
400°C/4 hr	0	5.11	19.25	41.75	68.23	104.31	111.46	127.18	160.26

三、奈米光觸媒於各變因下催化 CO₂ 產生之 C₂H₅OH 濃度

(一) 不同原料製成之 AgNO₃ 重量百分比 10wt% 觸媒

固定各原料（稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子）以 600°C、4 小時鍛燒後之產物 1g，製成 10wt% 觸媒，置於之 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-12。

表 5-12 不同原料製成之 AgNO₃ 重量百分比 10wt% 觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
稻殼	0	66.07	69.19	62.51	77.58	75.34	79.24	75.48	79.65
花生殼	0	53.70	57.07	59.42	61.48	62.96	64.12	65.59	65.18
核桃殼	0	53.97	56.41	58.83	60.53	62.67	63.55	64.47	64.02
葵瓜子殼	0	55.77	63.16	66.93	71.03	72.67	72.67	73.57	72.48

(二) 置於不同 NaOH_(aq) 濃度中之 AgNO₃ 重量百分比 10wt% 之 Ag/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成 10wt% 觸媒，將其置於不同體積莫耳濃度下之 NaOH_(aq) (0.5M、1.0M)，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-13。

表 5-13 10wt% 觸媒置於不同濃度 NaOH_(aq) 中反應產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
0.5M	0	60.94	68.41	70.44	73.96	74.48	74.78	75.73	76.00
1.0M	0	66.07	69.19	71.51	75.40	75.48	77.58	79.24	79.65

(三) 置於 1M NaOH_(aq) 中，不同 AgNO₃ 重量百分比之 Ag/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，加入 AgNO₃ 製成不同 AgNO₃ 重量百分比 (10wt%、20wt%、30wt%、40wt%、50wt%) 之 Ag/SiO₂ 觸媒，將其置於之 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-14。

表 5-14 不同 AgNO₃ 重量比之 Ag/SiO₂ 觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5hr	4.0 hr
0wt%	0	62.1	70.3	74.0	73.4	75.1	76.4	76.6	78.5

10wt%	0	66.1	69.2	71.5	77.6	75.3	79.2	75.5	79.6
20wt%	0	55.3	61.1	66.9	70.8	73.6	75.5	75.5	75.9
30wt%	0	65.3	66.0	66.2	66.6	67.5	70.3	70.3	72.9
40wt%	0	68.4	69.9	70.4	70.5	71.5	71.6	71.7	72.0

(四) 不同鍛燒溫度與鍛燒時間長度

1. 固定鍛燒溫度 100°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定使用以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 100°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-15。

表 5-15 以 100°C、不同鍛燒時間長度製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/1 hr	0	56.26	62.74	68.07	71.10	72.65	78.38	79.82	82.12
100°C/2 hr	0	77.14	78.28	82.38	83.98	91.93	93.22	93.82	95.43
100°C/3 hr	0	53.98	54.92	56.08	56.86	57.74	58.44	61.23	66.91
100°C/4 hr	0	54.98	58.13	59.51	61.07	62.18	62.14	61.75	62.50

2. 固定鍛燒溫度 200°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 200°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-16。

表 5-16 以 100°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 觸媒	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
200°C/1 hr	0	61.49	67.22	74.85	79.46	81.98	84.92	84.19	84.07
200°C/2 hr	0	57.14	78.28	82.38	83.98	89.93	90.22	91.82	93.36
200°C/3 hr	0	50.28	54.59	64.15	67.43	68.08	82.20	82.91	83.35
200°C/4 hr	0	53.53	56.90	60.88	63.16	66.02	66.48	66.58	66.15

3. 固定鍛燒溫度 300°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 300°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-17。

表 5-17 以 100°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
300°C/1 hr	0	57.34	66.79	78.09	86.72	87.68	90.25	88.44	87.79
300°C/2 hr	0	69.50	86.34	92.60	102.85	110.20	112.83	114.92	123.62
300°C/3 hr	0	79.55	84.19	87.87	89.88	98.43	98.13	99.78	109.86
300°C/4 hr	0	55.19	60.76	66.61	71.32	73.60	71.67	73.17	72.90

4. 固定鍛燒溫度 400°C、不同鍛燒時間長度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以溫度 400°C，不同時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）鍛燒之，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度之數據，如表 5-18。

表 5-18 以 100°C、不同時間長度鍛燒製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
400°C/1 hr	0	56.82	63.02	68.82	72.01	73.70	73.23	72.71	73.39
400°C/2 hr	0	83.87	84.43	85.93	86.93	86.94	89.77	90.29	98.66
400°C/3 hr	0	56.12	60.74	66.46	69.93	70.99	70.14	70.85	70.22
400°C/4 hr	0	56.54	59.07	59.98	60.68	63.02	63.43	63.13	63.56

5. 固定鍛燒時間長度 1 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以不同溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)，鍛燒 1 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq) 中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-19。

表 5-19 以不同溫度、鍛燒 1 小時製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/1 hr	0	56.26	62.74	68.07	71.10	72.65	78.38	79.82	82.12
200°C/1 hr	0	61.49	67.22	74.85	79.46	81.98	84.92	84.19	84.07
300°C/1 hr	0	57.34	66.79	78.09	86.72	87.68	90.25	88.44	87.79
400°C/1 hr	0	56.82	63.02	68.82	72.01	73.70	73.23	72.71	73.39

6. 固定鍛燒時間長度 2 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定使用以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以不同溫度（100°C、200°C、300°C、400°C），鍛燒 2 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-20。

表 5-20 以不同溫度、鍛燒 2 小時製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/1 hr	0	77.14	78.28	82.38	83.98	91.93	93.22	93.82	95.43
200°C/1 hr	0	57.14	78.28	82.38	83.98	89.93	90.22	91.82	93.36
300°C/1 hr	0	69.50	86.34	92.60	102.85	110.20	112.83	114.92	123.62
400°C/1 hr	0	83.87	84.43	85.93	86.93	86.94	89.77	90.29	98.66

7. 固定鍛燒時間長度 3 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小 1 鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，再以不同溫度（100°C、200°C、300°C、400°C），鍛燒 3 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-21。

表 5-21 以不同溫度、鍛燒 3 小時製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

時間 條件	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/3 hr	0	53.98	54.92	56.08	56.86	57.74	58.44	61.23	61.91
200°C/3 hr	0	50.28	54.59	64.15	67.43	68.08	82.20	82.91	83.35
300°C/3 hr	0	79.55	84.19	87.87	89.88	98.43	98.13	99.78	109.86
400°C/3 hr	0	56.12	60.74	66.46	69.93	70.99	70.14	70.85	70.22

8. 固定鍛燒時間長度 4 小時、不同鍛燒溫度之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒

固定以 600°C、4 小時鍛燒稻殼產生之 SiO₂ 1g，製成之 10wt% Ag/SiO₂ 觸媒，以不同溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)，鍛燒 1 小時，製成 Ag/Ag₂O/SiO₂，再以其為觸媒置於 1.0M NaOH_(aq)中，進行光反應，產生之 C₂H₅OH 濃度數據，如表 5-22。

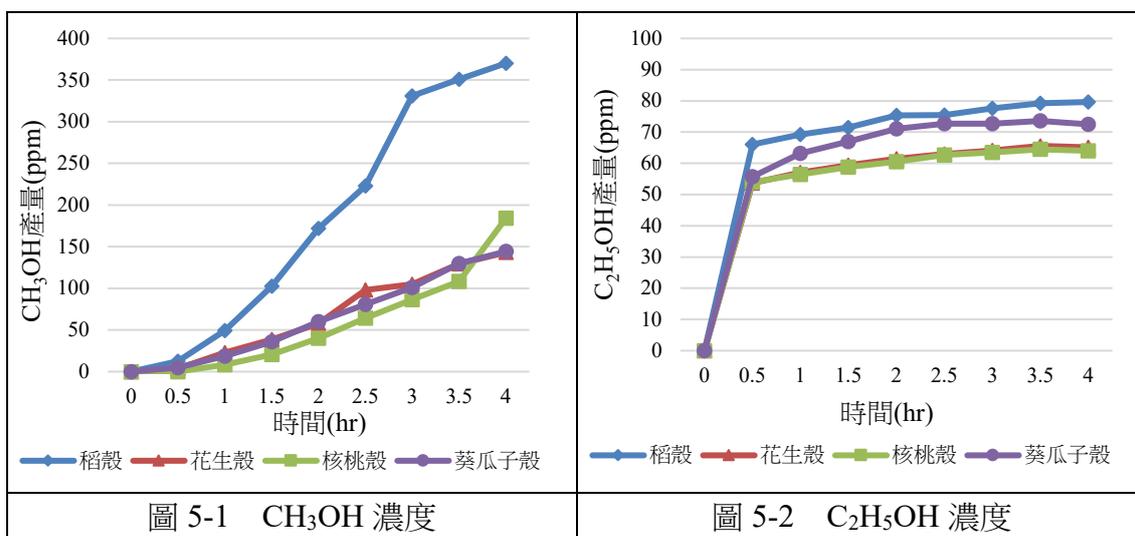
表 5-22 以不同溫度、鍛燒 1 小時製成之觸媒產 C₂H₅OH 實驗數據(ppm)

觸媒 \ 時間	0 hr	0.5 hr	1.0 hr	1.5 hr	2.0 hr	2.5 hr	3.0 hr	3.5 hr	4.0 hr
100°C/4 hr	0	54.98	58.13	59.51	61.07	62.18	62.14	61.75	62.50
200°C/4 hr	0	53.53	56.90	60.88	63.16	66.02	66.48	66.58	66.15
300°C/4 hr	0	55.19	60.76	66.61	71.32	73.60	71.67	73.17	72.90
400°C/4 hr	0	56.54	59.07	59.98	60.68	63.02	63.43	63.13	63.56

四、比較各原料製成之 AgNO₃ 重量百分比 10wt% 觸媒的產物濃度

(一) 圖 5-1 為以不同原料（稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子）製成之 AgNO₃ 重量百分比 10% 之觸媒產 CH₃OH 之濃度折線圖，由此可知，稻殼製成之觸媒產量最高，達 370.15 ppm，往後實驗均使用稻殼製作產 CH₃OH 之觸媒。

(二) 圖 5-2 為以不同原料（稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子）製成之 AgNO₃ 重量百分比 10% 之觸媒產 C₂H₅OH 之濃度折線圖，由此可知，稻殼製成之觸媒產量最高，達 79.65 ppm，往後實驗均使用稻殼製作產 C₂H₅OH 之觸媒。



五、比較 AgNO₃ 重量比 10% Ag/SiO₂ 觸媒置於不同體積莫耳濃度 NaOH(aq) 中的產物濃度

由圖 5-3 與圖 5-4 可知，將 AgNO₃ 重量百分比 10% 之 Ag/SiO₂ 觸媒置於 1M NaOH(aq) 中，可獲得較高之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 產量，往後均使用此濃度進行光反應。

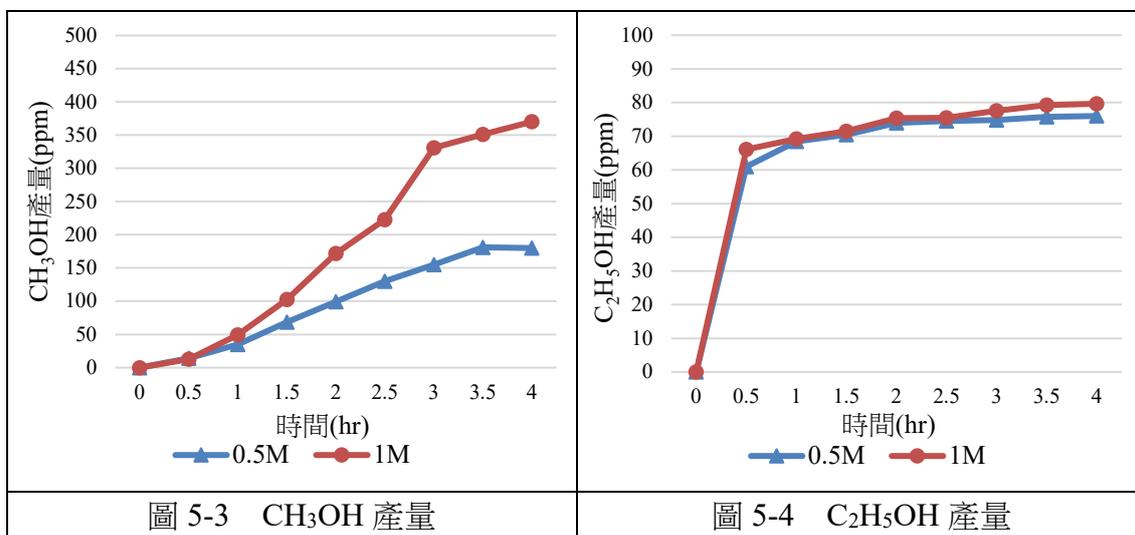


圖 5-3 CH₃OH 產量

圖 5-4 C₂H₅OH 產量

六、比較未經鍛燒之各 AgNO₃ 重量百分比之 Ag/SiO₂ 觸媒的產物濃度

圖 5-5 與 5-6 為不同 AgNO₃ 重量百分濃度 (0%、10%、20%、30%、40%、50%) 製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 之濃度圖，由此可知，10%之觸媒產量均為此變因中最高，達 370.15 ppm 與 79.65 ppm。不論增加或減少 AgNO₃ 重量比，對產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 均無益，可知 Ag 已達最佳吸附量。我們推測加入過多的 AgNO₃ 可能使電子不照預期跳動，造成反效果。因此固定觸媒之重量百分濃度為 10%，並將原實驗進行改良。

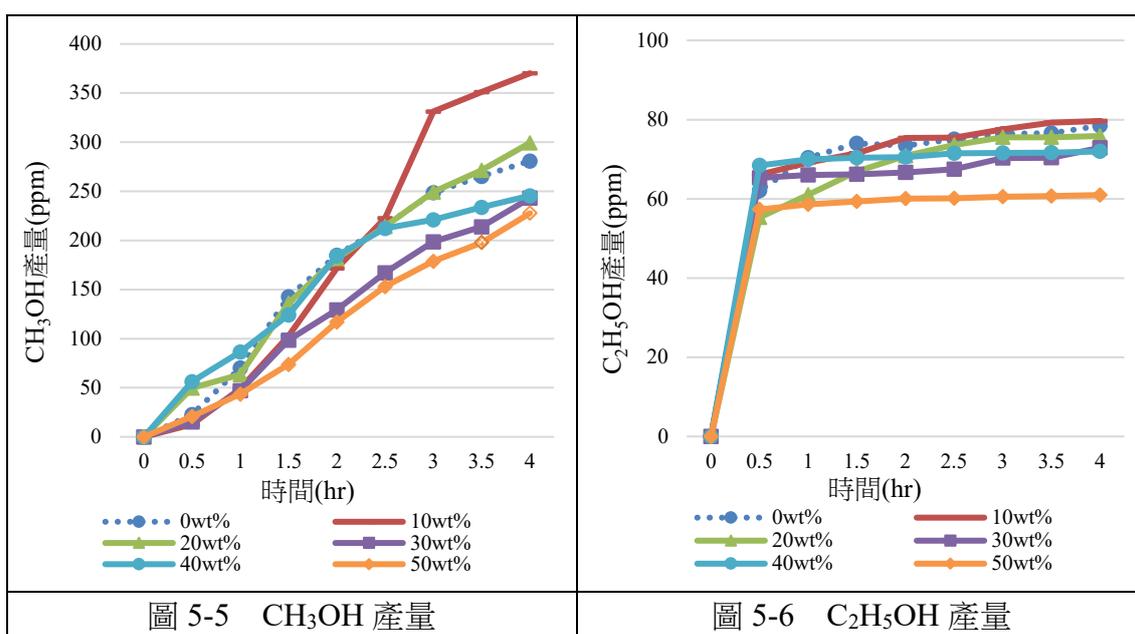


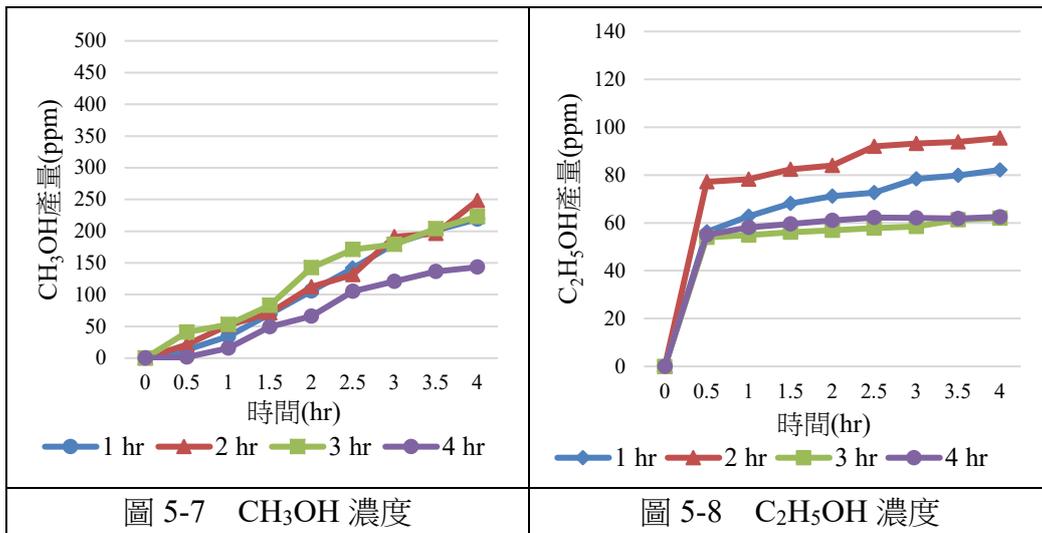
圖 5-5 CH₃OH 產量

圖 5-6 C₂H₅OH 產量

七、比較各鍛燒過之 10wt% Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 之濃度

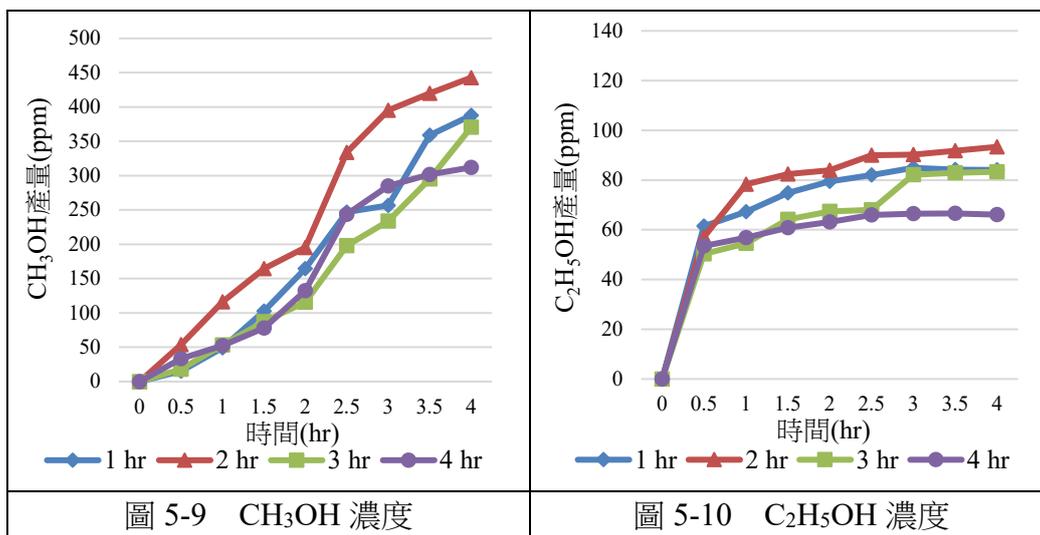
(一) 固定鍛燒溫度 100°C，改變鍛燒時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時)

圖 5-7 為固定以溫度 100°C、不同時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時) 鍛燒製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒 2 小時之觸媒所產生之濃度均為此變因中最高，達 248.17 ppm 與 95.43 ppm。我們推測其鍛燒溫度仍不夠高，使全數的產量均未超越為鍛燒的 10wt%觸媒產量 370.15 ppm 與 79.65 ppm，Ag 無法產生足夠的 Ag₂O，形成有效之全固態 Z-scheme 系統。



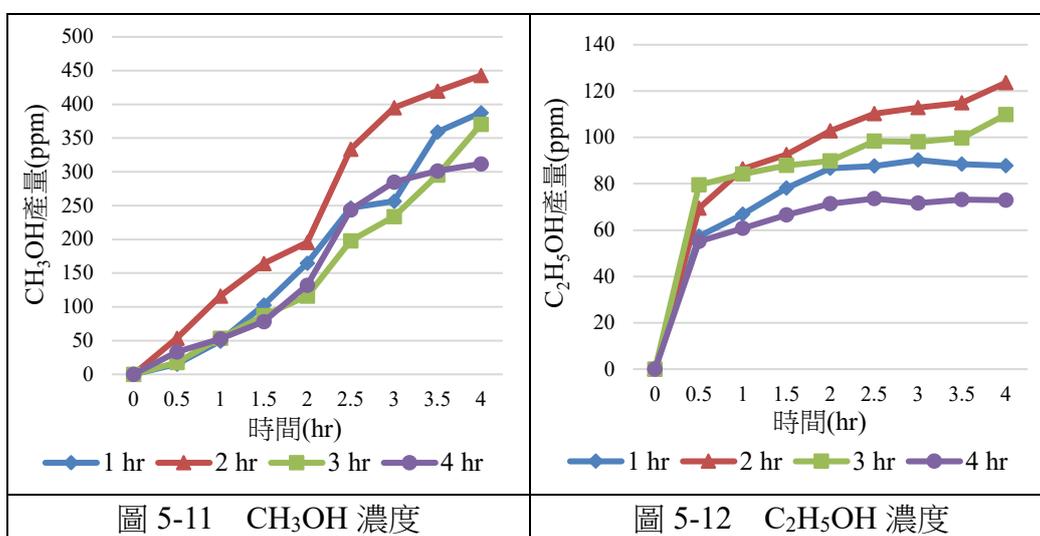
(二) 固定鍛燒溫度 200°C，改變鍛燒時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時)

圖 5-9 與圖 5-10 為固定鍛燒溫度 200°C、不同鍛燒時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時) 製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒 2 小時之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 397.32ppm 與 93.36 ppm。但僅有鍛燒 4 小時之觸媒產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度低於未鍛燒的 10wt%觸媒的 370.15ppm 與 79.65ppm。我們推測其他觸媒效果未較鍛燒 2 小時之觸媒產量高的可能原因分別為：鍛燒 1 小時之觸媒，其 Ag 未足夠轉換為 Ag₂O，使其無法形成最有效率的全固態 Z-scheme 系統，無法得到產量的提升；鍛燒 3 小時與 4 小時之觸媒，除了其 Ag₂O 產生量過多，無法最有效率的形成全固態 Z-scheme 系統，亦無法得到產量之提升，鍛燒時間也可能過久，使觸媒之晶體結構改變，不利反應進行，造成產量明顯較低的情況。



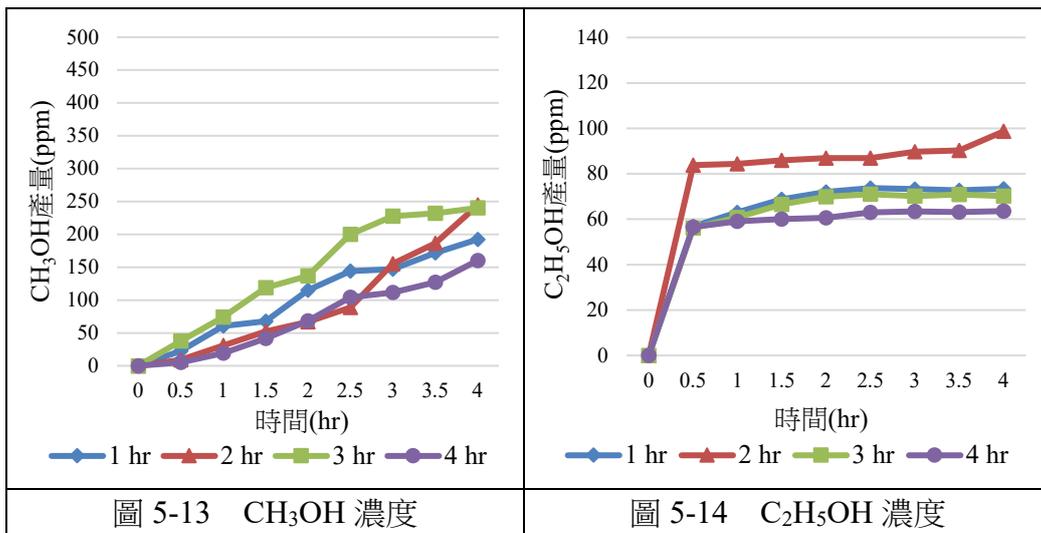
(三) 固定鍛燒溫度 300°C，改變鍛燒時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）

圖 5-11 與圖 5-12 為固定鍛燒溫度 300°C、不同鍛燒時間長度（1 小時、2 小時、3 小時、4 小時）製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒 2 小時之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 442.82ppm 與 123.62 ppm，僅鍛燒 4 小時之觸媒，其產量略低於未鍛燒之 10wt%觸媒產量：370.15ppm 與 79.65ppm。我們推測其他觸媒效果未較 2 小時之觸媒產量高的原因分別為：鍛燒 1 小時之觸媒，雖與 100°C 1 小時和 200°C 1 小時相較下，其與最高產量之差距已明顯變小，但其 Ag 仍未足夠轉換為 Ag₂O，使其無法形成最有效率的全固態 Z-scheme 系統，無法得到產量的提升；鍛燒 3 小時與 4 小時之觸媒，除了其 Ag₂O 可能產生量過多，無法最有效率的形成全固態 Z-scheme 系統之外，其鍛燒時間也可能已過久，致使觸媒之晶體結構改變，不利反應進行。



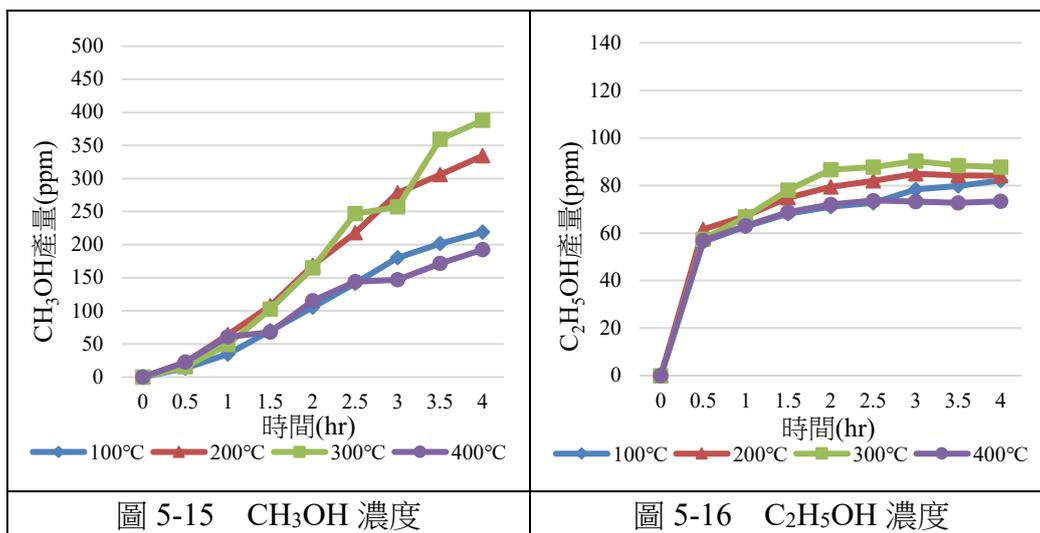
(四) 固定鍛燒溫度 400°C，改變鍛燒時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時)

圖 5-13 與圖 5-14 為固定鍛燒溫度 400°C、不同鍛燒時間長度 (1 小時、2 小時、3 小時、4 小時) 製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒 3 小時之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 311.94ppm 與 98.66 ppm。不過，四者的產量均未超越未鍛燒的 10wt%觸媒之產量 370.1543ppm 與 79.65ppm，我們推測其鍛燒溫度可能過高，使觸媒結構改變，已不利反應進行。我們推測其他觸媒效果未較 2 小時之觸媒產量高的原因分別為：鍛燒 1 小時之觸媒，其 Ag 仍未足夠轉換為 Ag₂O，使其無法形成四者中最有效率的全固態 Z-scheme 系統，無法得到產量的提升；鍛燒 3 小時之觸媒，其 CH₃OH 產量與鍛燒 2 小時之產量相近，不過可能其 Ag₂O 產生量仍過多，無法四者中最有效率形成全固態 Z-scheme 系統；4 小時之觸媒，除了其 Ag 可能均已轉為 Ag₂O，無法有效形成全固態 Z-scheme 系統之外，其鍛燒時間也可能已過久，致使觸媒之結構改變，不利反應進行。



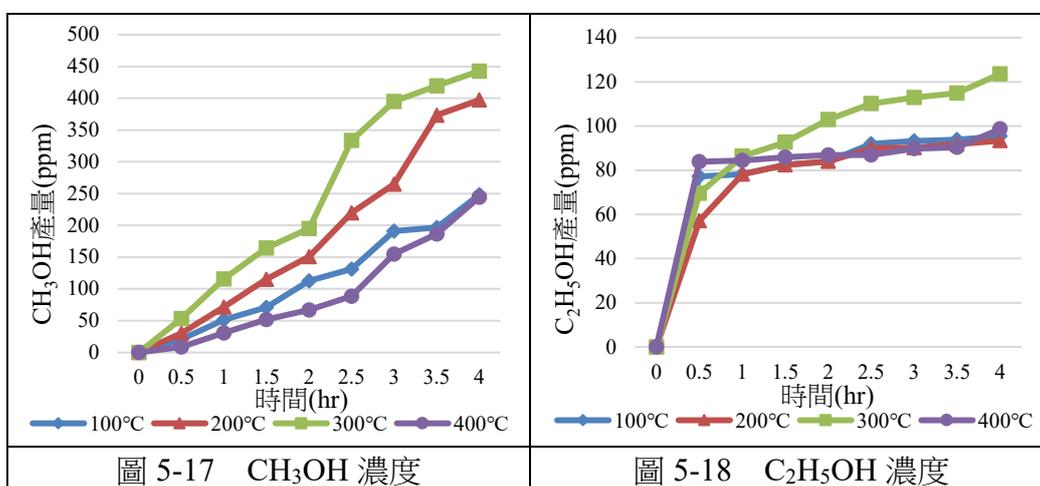
(五) 固定鍛燒時間長度 1 小時、改變鍛燒溫度 (100°C、200°C、300°C、400°C)

圖 5-15 與圖 5-16 為固定鍛燒時間長度 1 小時、不同鍛燒溫度 (100°C、200°C、300°C、400°C) 製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒溫度為 300°C 之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 387.75ppm 與 87.79ppm，四者中的產量僅鍛燒溫度 300°C 之觸媒產量超越未鍛燒的 10wt%觸媒產量 370.1543ppm 與 79.65ppm，我們推測其鍛燒時間仍不夠久，Ag 無法產生足夠的 Ag₂O，形成有效之全固態 Z-scheme 系統。



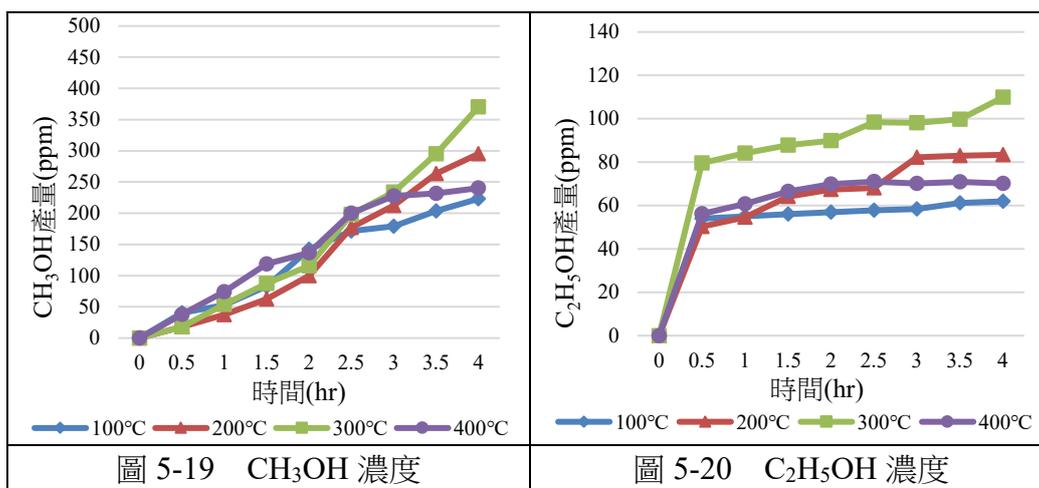
(六) 固定鍛燒時長 2 小時、改變鍛燒溫度 (100°C、200°C、300°C、400°C)

圖 5-17 與圖 5-18 為固定鍛燒時長 2 小時、不同鍛燒溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒溫度為 300°C 之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 442.8157ppm 與 123.62ppm。產量僅鍛燒溫度 200°C 和鍛燒溫度 300°C 之觸媒產量超越未鍛燒的 10wt% 觸媒產量 370.1543ppm 與 79.65ppm。我們推測其他觸媒效果未較 2 小時之觸媒產量高的原因分別為：鍛燒溫度 100°C 之觸媒，溫度過低，Ag 未足夠轉換為 Ag₂O，使其無法形成四者中較效率的全固態 Z-scheme 系統，無法得到產量的提升；鍛燒溫度 200°C 之觸媒，雖然其 CH₃OH 產量已接近鍛燒溫度 300°C 之觸媒，其 Ag₂O 產生量可能仍不足，亦無法形成較有效率的全固態 Z-scheme 系統，無法得到產量之提升；鍛燒溫度 400°C 之觸媒，除了其 Ag 可能均已轉為 Ag₂O，無法有效形成全固態 Z-scheme 系統之外，其鍛燒溫度也可能已過高，致使觸媒之晶體結構改變，不利反應進行。



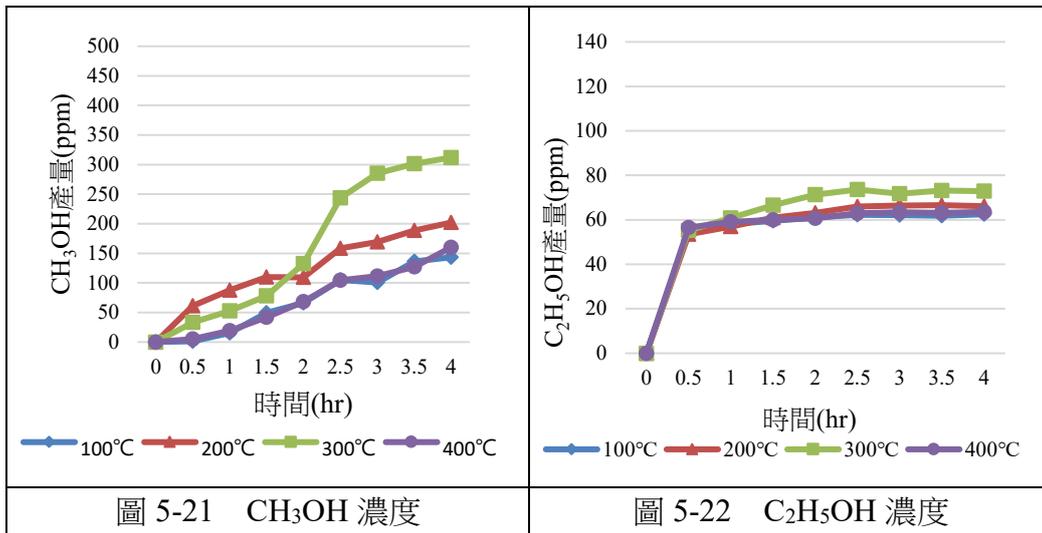
(七) 固定鍛燒時長 3 小時、改變鍛燒溫度 (100°C、200°C、300°C、400°C)

圖 5-19 與圖 5-20 為固定鍛燒時長 3 小時、不同鍛燒溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度，由此可知，鍛燒溫度為 300°C 之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 370.40ppm 與 109.86ppm，為此變因中產量唯一超越未鍛燒的 10wt%觸媒產量 370.15ppm 與 79.65ppm。我們推測其他觸媒效果未較鍛燒溫度 300°C 之觸媒產量高的原因分別為：鍛燒溫度 100°C 之觸媒，溫度不夠高，Ag 未足夠轉換為 Ag₂O，使其無法形成四者中最效率的全固態 Z-scheme 系統，無法得到產量的提升；鍛燒溫度 200°C 之觸媒，雖然其產量已接近鍛燒溫度 300°C 之觸媒，其 Ag₂O 產生量可能仍不足，亦無法形成四者中最有效率的全固態 Z-scheme 系統，亦無法得到產量之提升；鍛燒溫度為 400°C 之觸媒，除了其 Ag 可能均已轉為 Ag₂O，無法有效形成全固態 Z-scheme 系統之外，其鍛燒時間也可能已過久，致使觸媒之晶體結構改變，不利反應進行。



(八) 固定鍛燒時長 4 小時、改變鍛燒溫度 (100°C、200°C、300°C、400°C)

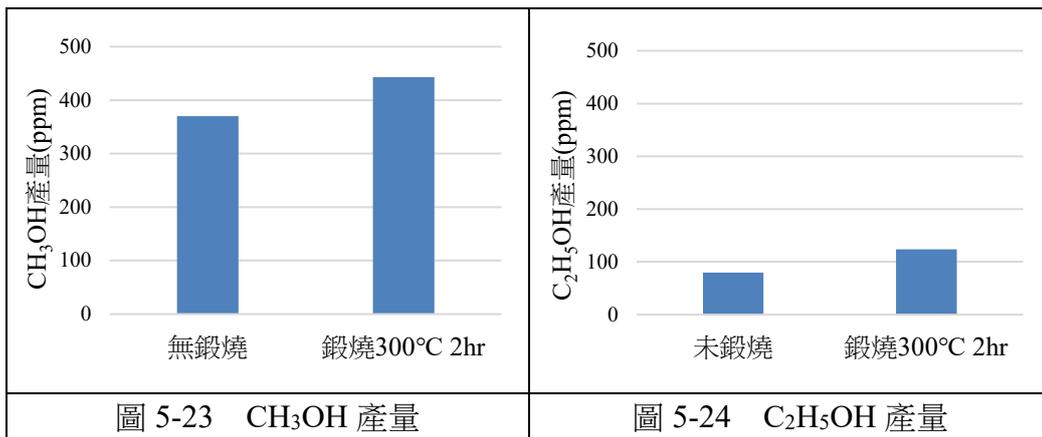
圖 5-21 與圖 5-22 為固定鍛燒時長 4 小時、不同鍛燒溫度(100°C、200°C、300°C、400°C)製成之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 之濃度，由此可知，鍛燒溫度為 300°C 之觸媒所產生之 CH₃OH 與 C₂H₅OH 濃度為此變因中最高，達 311.94ppm 與 109.86ppm。四者的產量均未超越未鍛燒的 10wt%觸媒之產量 370.15ppm 與 79.64ppm，我們推測其鍛燒時間可能過久，Ag 多數已轉變為 Ag₂O，無法形成有效之全固態 Z-scheme 系統，無法有效形成全固態 Z-scheme 系統，也可能致使觸媒之晶體結構改變，不利反應進行。



八、比較觸媒有無鍛燒之效益

(一) 比較 10wt% 未鍛燒與有鍛燒之觸媒之最佳 CH₃OH 與 C₂H₅OH 產量

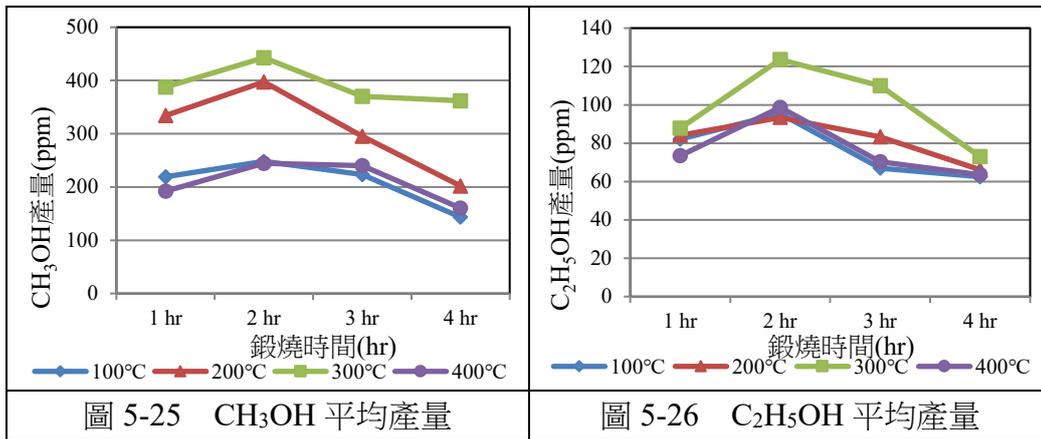
由圖 5-23 與圖 5-24 可知，10wt% Ag/SiO₂ 之觸媒經鍛燒行成 Ag/Ag₂O/SiO₂ 後，CH₃OH 與 C₂H₅OH 產量提升，因此可推測得知形成全固態 Z-scheme 系統。



九、比較鍛燒後各變因之效益

(一) 各鍛燒溫度之平均 CH₃OH 與 C₂H₅OH 產量

- 由圖 5-25 可知，以 300°C 鍛燒之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒，可產生最多 CH₃OH，且鍛燒 2 小時之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒，可產生最大量之 CH₃OH，因此推測可最佳還原 CO₂ 成為 CH₃OH 之觸媒為 10wt% 經 300°C 鍛燒 2 小時之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒
- 由圖 5-26 可知，以 300°C 鍛燒之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒，可產生最多 C₂H₅OH，且鍛燒 2 小時之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒，可產生最大量之 C₂H₅OH，因此推測可最佳還原 CO₂ 成為 C₂H₅OH 之觸媒為 10wt% 經 300°C 鍛燒 2 小時之 Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒，與將 CO₂ 還原為 CH₃OH 之最佳觸媒相同。



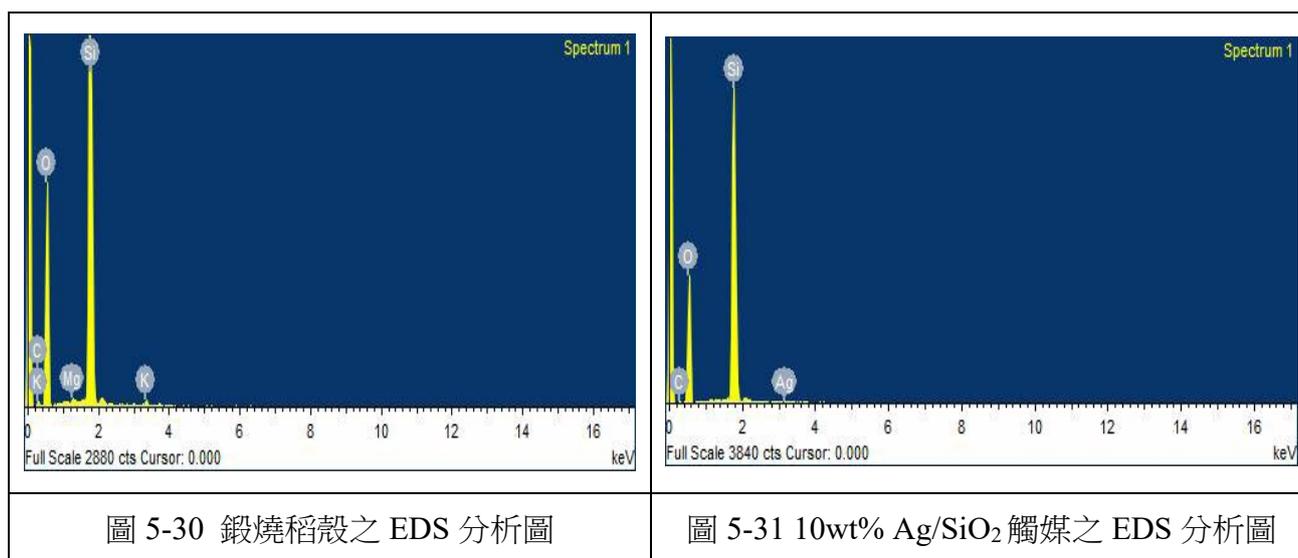
十、儀器分析

(一) SEM—觀察觸媒表面構造及分布

	<p>圖 5-27 顯示鍛燒過後的稻殼在其表面分部有大小約為 100nm 的細小顆粒。雖然細小顆粒可以增加反應時的面積，但由於缺乏銀載體的協助，所以在未加入 AgNO₃ 的條件下，觸媒反應應並不佳，整體反應遜於加了 AgNO₃ 的的觸媒。</p>
	<p>照片中顯示為吸附銀的 AgNO₃ 10wt%觸媒，接近圓形的顆粒為奈米銀金屬，此觸媒的反應比未加 Ag 的觸媒反應還要佳，不過由於表面積相較於再次鍛燒過後的觸媒來說，少了許多可供反應的表面積，使整體反應仍遜於有鍛燒之觸媒，GC 的反應濃度也較差。</p>
	<p>照片中顯示為吸附銀再經鍛燒的觸媒，其形成直徑 400nm 左右的物質，相較於前二者確實有達到增加表面積之目的。觸媒的組成及其表面上細小顆粒也增加可利用的表面積和反應性。</p>

(二) EDS—觀察觸媒的內部各種成分的濃度。

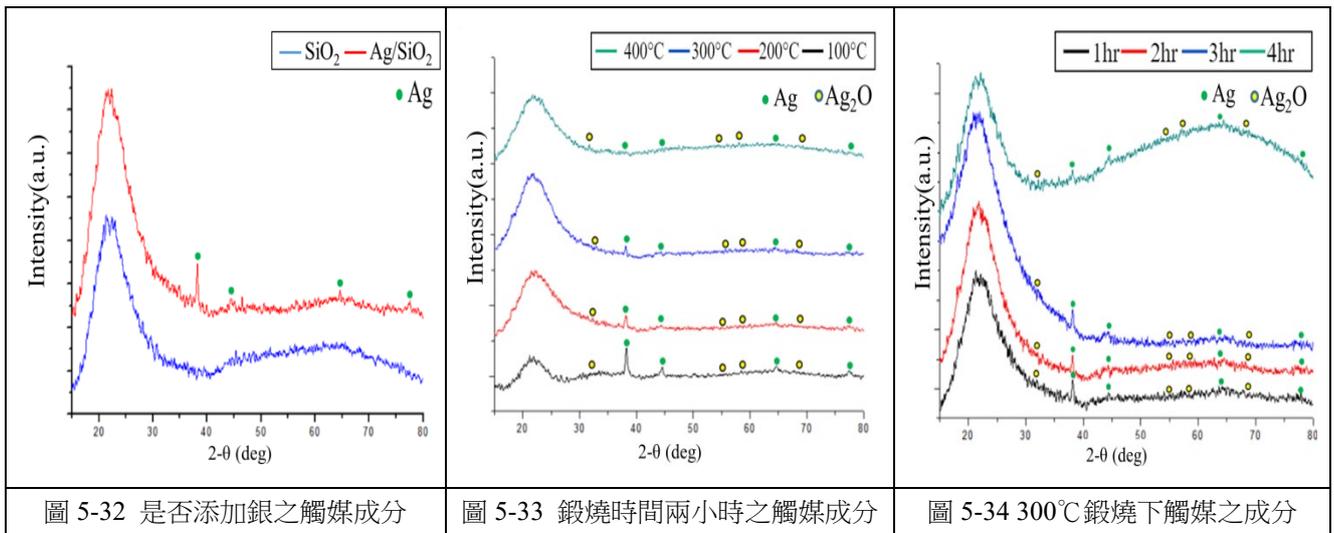
1. 由圖 5-30 可發現鍛燒後的稻殼主要組成元素為 Si 及 O，可證實鍛燒後產物為 SiO_2 ，但含有些許雜質如：K、Mg、C 等元素。
2. 由圖 5-31 可發現鍛燒後的稻殼吸附了 Ag^+ 後，主要組成元素仍為 Si 及 O，且仍有 C 等雜質存在，相異的是偵測到了 Ag，因此可證實此觸媒確實有吸附 Ag。



(三) XRD—確立觸媒的組成成分

1. 由 XRD 圖可以看出觸媒的內部鍵結與純度，以圖 5-32 為例，加了 AgNO_3 的觸媒反應較未加 AgNO_3 的的觸媒還要好， CH_3OH 濃度達 370.15ppm， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度達 79.67ppm，而未加 AgNO_3 的的觸媒 CH_3OH 反應濃度為 280.88ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度為 78.46ppm。
2. 在圖 5-33 中固定鍛燒時間為 2 小時，而觸媒皆為 10wt%，隨鍛燒溫度增加， AgNO_3 的訊號量隨之增加而減少，有更多的 Ag 轉變為 Ag_2O 。其數據如下：
100°C、200°C、300°C、400°C 的 CH_3OH 濃度依序為 248.17ppm、397.32ppm、442.82ppm、244.45ppm；100°C、200°C、300°C、400°C 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度依序為 95.43ppm、93.36ppm、123.62ppm、98.66ppm。 CH_3OH 濃度為 300°C 最高，而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度為 1 小時最高。

3. 在圖 5-34 中固定鍛燒溫度為 300°C，而觸媒皆為 10wt%，Ag 的訊號量隨鍛燒時間增加而減少，有更多的 Ag 轉變為 Ag₂O。其數據如下：鍛燒 1 小時、2 小時、3 小時、4 小時的 CH₃OH 濃度依序為 387.75ppm、442.82ppm、370.40ppm、361.94ppm；鍛燒 1 小時、2 小時、3 小時、4 小時的 C₂H₅OH 濃度依序為 87.79ppm、123.62ppm、109.86ppm、72.90ppm，CH₃OH 濃度為鍛燒 2 小時的最高，C₂H₅OH 濃度為鍛燒 2 小時的最高。



DRS—分析 10wt% Ag/Ag₂O/SiO₂ 觸媒的反應極限波長及吸收率

圖 5-35 中吸收率最好的觸媒為鍛燒 100°C 2 小時之觸媒，但 CH₃OH 與 C₂H₅OH 反應濃度最高的卻是 300°C 2 小時產量分別為 442.82ppm 與 123.62ppm，我們推測光吸收率可能不是影響相同鍛燒時間、不同鍛燒溫度之觸媒產 CH₃OH 與 C₂H₅OH 之主要原因。

圖 5-36 中我們可以發現，在紫外光波長範圍中，鍛燒 300°C 2 小時觸媒的吸收率是最好的，而它在反應產生 CH₃OH 與 C₂H₅OH 的效果上也是最好的，濃度達到 442.82ppm 與 123.62ppm，鍛燒時間 1 小時、3 小時、4 小時之觸媒的反應效果則較差，因此可驗證鍛燒 300°C 2hr 之觸媒可能為最佳選擇。

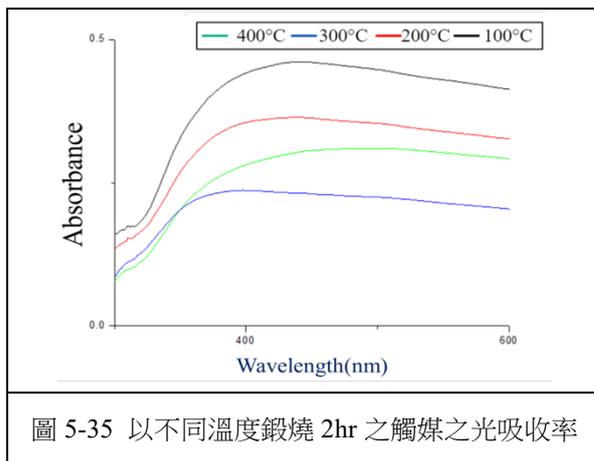


圖 5-35 以不同溫度鍛燒 2hr 之觸媒之光吸收率

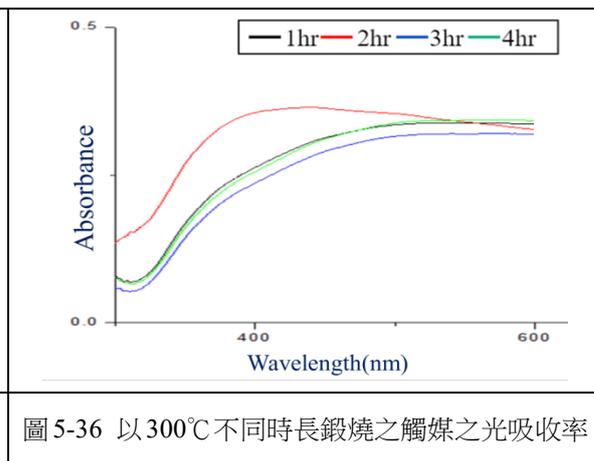


圖 5-36 以 300°C 不同時長鍛燒之觸媒之光吸收率

3. 可將 DRS 圖製成 UV-Vis 圖（如下圖 5-37），配合極限波長公式及能隙表以驗證反應之合理性。以鍛燒 300°C 2 小時之觸媒為例，可看到極限波長約為 273.2nm，亦可算出能隙約為 4.53V，確實有涵蓋 SiO₂ 的能隙，可證實我們的觸媒確實有將 CO₂ 還原產出 CH₃OH 及 C₂H₅OH 的能力。

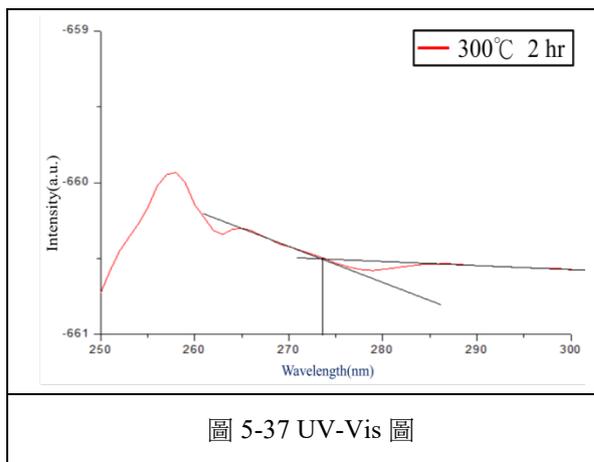


圖 5-37 UV-Vis 圖

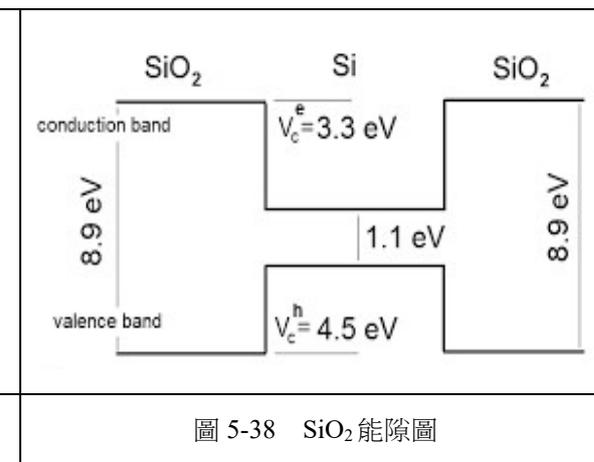


圖 5-38 SiO₂ 能隙圖

(五) PL—觀察其電子電洞結合速率與反應性

PL 圖中的峰值越高代表其電子-電洞結合速率越快，越不利於反應進行。以圖 5-39 中，電子-電洞結合速率最慢的為鍛燒 100°C 2 小時之觸媒，圖 5-40 中，電子-電洞結合速率最慢的是鍛燒 300°C 4 小時，但實驗結果為鍛燒 300°C 2 小時之觸媒效果最佳，我們推測電子-電洞結合率並非主要影響 CH₃OH 與 C₂H₅OH 產量之主因。從圖 5-33 之 XRD 圖也可看出，鍛燒 100°C 2 小時之觸媒，其 Ag 波峰較其他三者明顯許多，因此可推測其吸附之 Ag 未足夠轉為 Ag₂O，使全固態 Z-scheme 系統

無法形成，造成實際產量不與電子-電洞對結合率結果一致。由圖 5-34 之 XRD 圖也可看出，鍛燒 300°C 1 小時之觸媒，其 Ag 波峰較其他三者明顯許多，因此可推測其吸附之 Ag 未足夠轉為 Ag₂O，使全固態 Z-scheme 系統無法形成；鍛燒 300°C 4 小時與鍛燒 300°C 3 小時之觸媒可能已變性，使分析圖之波形與其他三者相差甚大，因此實際產量不與電子-電洞對結合率結果一致。

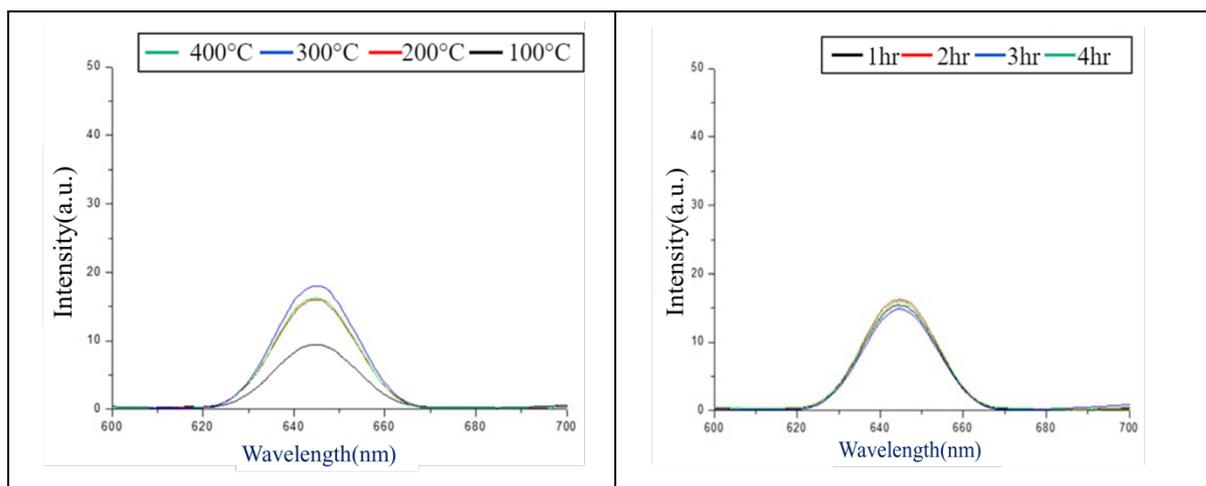


圖 5-39-1 不同鍛燒溫度之觸媒電子-電洞結合速率

圖 5-40-1 不同鍛燒時間之觸媒電子-電洞結合速率

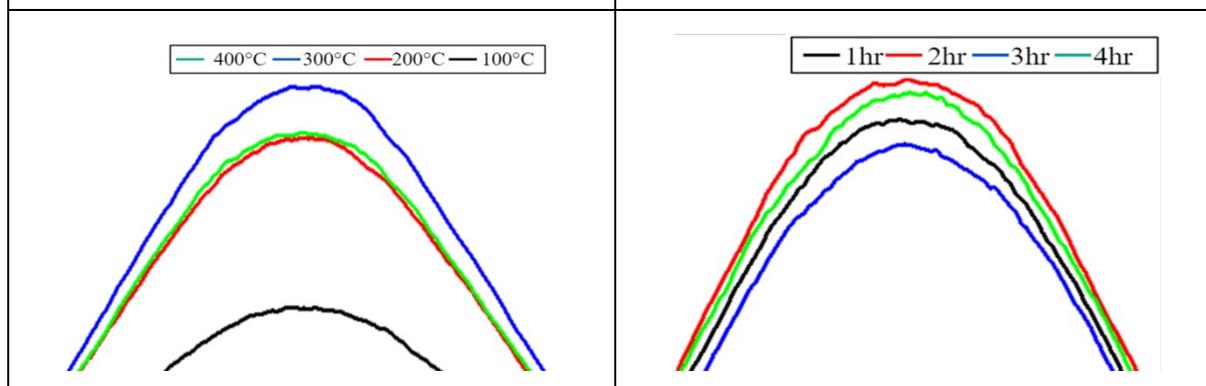


圖 5-39-2 圖 5-39-1 之波峰放大圖

圖 5-40-2 圖 5-40-1 之波峰放大圖

陸、結論

一、以各種殼類製作 Ag/ SiO₂ 奈米光觸媒進行光催化反應之產物濃度高低

(一) 由實驗得知，在 AgNO₃ 重量百分比 10wt% 的條件下，改變原料進行光催化產 CH₃OH 濃度由高到低依序為：稻殼 > 核桃殼 > 葵瓜子殼 > 花生殼。

(二) 由實驗得知，在 AgNO₃ 重量百分比 10wt% 的條件下，改變原料進行光催化產 C₂H₅OH 濃度由高到低依序為：稻殼 > 葵瓜子殼 > 花生殼 > 核桃殼。

二、比較 Ag/ SiO₂ 觸媒置於不同 NaOH_(aq) 濃度 (0.5M、1M) 中對於光催化反應之影響，CH₃OH 及 C₂H₅OH 產量皆為濃度 1M 較佳，往後皆使用 1M NaOH_(aq) 進行光催化反應。

三、改變光觸媒內 AgNO₃ 重量百分比進行光催化反應之產物濃度高低

(一) 由實驗得知，以稻殼為原料製作觸媒，改變其 AgNO₃ 重量百分比，產生 CH₃OH 濃度由高到低依序為：10% > 20% > 0% > 40% > 30% > 50%。

(二) 由實驗得知，以稻殼為原料製作觸媒，改變其 AgNO₃ 重量百分比，產生 C₂H₅OH 濃度由高到低依序為：10% > 0% > 20% > 30% > 40% > 50%。

四、不同條件下鍛燒之 AgNO₃ 重量比 10wt% 觸媒進行光催化反應之產物濃度高低

(一) 固定鍛燒溫度，以鍛燒時間長度為變因，產生 CH₃OH 濃度由高到低依序為：2hr > 1hr > 3hr > 4hr。

(二) 固定鍛燒溫度，以鍛燒時間長度為變因，產生 C₂H₅OH 濃度由高到低依序為：2hr > 1hr > 3hr > 4hr。

(三) 固定鍛燒時間長度，以鍛燒溫度為變因，產生 CH₃OH 濃度由高到低依序為：300°C > 200°C > 400°C > 100°C。

(四) 固定鍛燒時間長度，以鍛燒溫度為變因，產生 C₂H₅OH 濃度由高到低依序為：300°C > 200°C > 400°C > 100°C。

五、將不同條件的觸媒進行儀器檢測 (SEM、XRD、DRS、PL)

(一) 由 SEM 圖可確認 SiO₂ 光觸媒為奈米級光觸媒 (直徑約為 100nm)，且加入 AgNO₃

後的觸媒表面吸附有 Ag 作為電子載體；鍛燒後的觸媒表面有許多細小顆粒，增加可利用的表面積，故催化效果比未鍛燒觸媒佳。

- (二) 由 XRD 圖可看出鍛燒後的觸媒含有 Ag 及 Ag₂O 的成分，且隨鍛燒溫度和鍛燒時間的增加，Ag 的含量也因轉變為 Ag₂O 而減少。
- (三) 由 DRS 圖可發現在紫外光波長範圍內，鍛燒 300°C 2 小時的觸媒在不同鍛燒溫度的觸媒中吸收率為不為最佳，但在不同鍛燒時間長度的觸媒中吸收率為為最佳。因此我們推測鍛燒溫度為影響反應產量的次因，而鍛燒時間為主因。
- (四) 由 PL 圖可得知鍛燒 300°C 2 小時的觸媒電子-電洞結合率並不為最慢（結合率愈慢反應效果愈好），電子-電洞結合率較慢之觸媒有：鍛燒 1 小時之觸媒，因尚未形成全固態 Z-scheme 系統，無法提升產量，而鍛燒 4 小時之觸媒，其本質可能改變，所以鍛燒溫度 300°C 2 小時之觸媒可能才是最佳觸媒。

柒、參考資料及其他

- 一、國立中興大學化學工程學研究所碩士學位論文-----水熱法製備釩酸銀於二氧化鈦奈米線 Z-scheme 觸媒系統及其光催化二氧化碳還原成甲醇之應用。
- 二、陳佳昕（2018）·奈米異質結構 Ag₂O/Ag/Graphene oxide 組成之 Z-scheme 光觸媒系統光催化之二氧化碳還原成甲醇之應用·台中：國立中興大學化學工程系。
- 三、翁穎韜（2016）·二氧化鈦中空球及添加 AgCl 於可見光降解之影響及研究（未出版的碩士論文）·台中：國立中興大學化學工程系。
- 四、王盛弘（2014）·製備溴化銀/二氧化鈦/奈米碳管複合光觸媒於可見光光催化之應用（未出版的博士論文）·台中：國立中興大學化學工程系。
- 五、圖 5-38 來源

https://www.researchgate.net/figure/Energy-band-diagram-of-ZnOYAG-based-MIS-LED-with-SiO2-insulator-layer-under-forward-bias_fig1_274947493

【評語】 052408

本作品以光催化二氧化碳還原為研究方向，其觸媒則以廢棄殼類(包括稻殼、花生殼、核桃殼、葵瓜子殼)鍛燒成之二氧化矽作為基材，並加入硝酸銀(AgNO_3)，探討不同變因下所製作之觸媒的催化行為。製備觸媒之實驗變因，包括廢棄殼類種類、使用 AgNO_3 的重量百分比、未鍛燒、鍛燒條件(溫度及時間)、不同 $\text{NaOH}(\text{aq})$ 濃度等；以此觸媒進行光催化反應，觀察到將二氧化碳(CO_2)轉化為甲醇(CH_3OH)及乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)，並記錄觸媒的吸光與其他特性對甲醇及乙醇產率的影響。

以光觸媒將 CO_2 還原轉化為碳氫化合物，為目前重要研究課題，作者宜多引用文獻，實驗結果亦宜與文獻值比較。農作物殼灰主要成分為二氧化矽，但亦有其他金屬氧化物，這些成分有何影響？如與以純二氧化矽作為基材來作觸媒比較，其產率與產物有何影響？整體而言，光觸媒還原轉化 CO_2 的結果與光觸媒的物理化學性質間的關聯性討論可再深入。

作品簡報

別「碳」氣!讓稻穀「銀」你變「醇」!

—奈米光觸媒還原 CO_2 為 CH_3OH 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

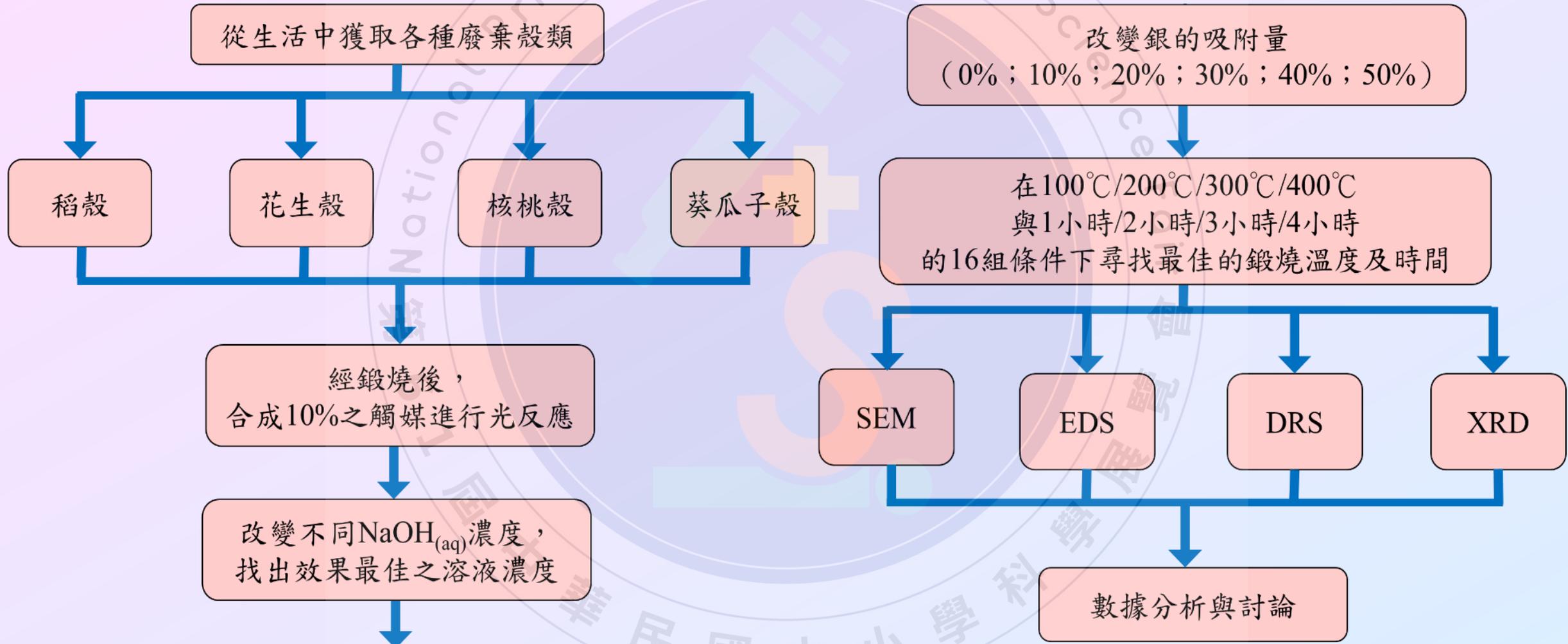
科別:工程學科(二)

組別:高中職組

壹、實驗動機與目的

當學到基礎化學，得知人類排放的 CO_2 日益增加，造成溫室效應日益嚴重，也得知奈米光觸媒能在光照下能發生光催化效果，使 CO_2 還原，對環境汙染必然有幫助。因此本實驗希望於生活中找出效果顯著且符合環保的各種殼類原料，使其吸附Ag，製成觸媒進行光催化反應，以 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 作為反應溶液，將 CO_2 轉化為 CH_3OH 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，分別以殼的種類、 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度、Ag吸附量、鍛燒溫度與時間為變因，找出最佳效果之觸媒。

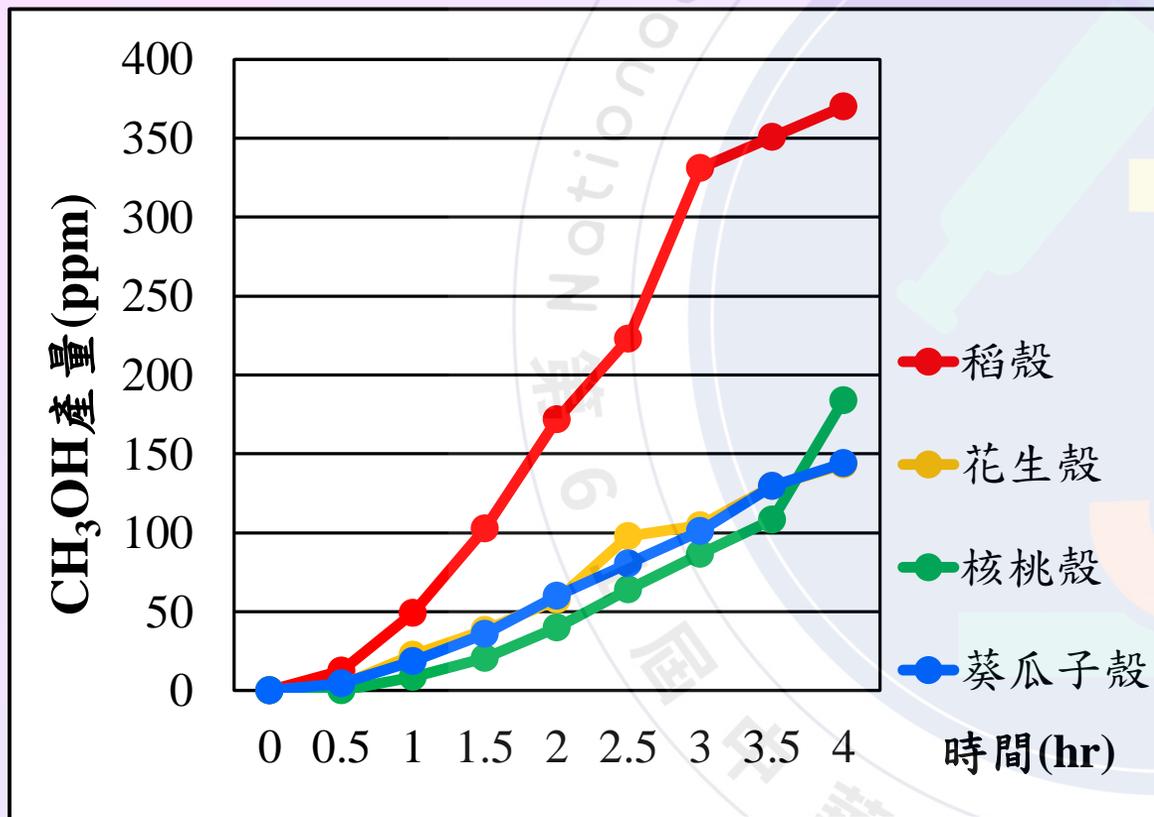
貳、研究過程



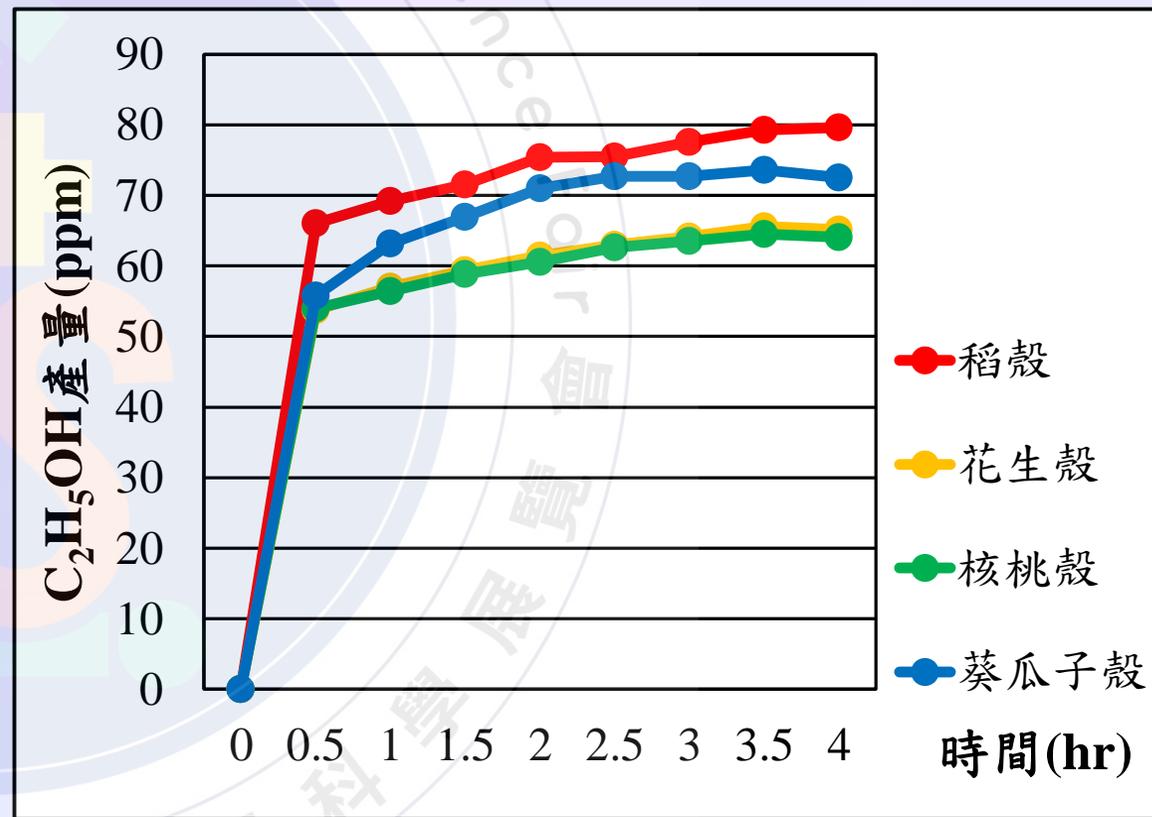
參、研究結果

一、各原料製成之 AgNO_3 10wt%觸媒置於 $1\text{M NaOH}_{(\text{aq})}$ 中的產物濃度

(一) CH_3OH 濃度



(二) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度

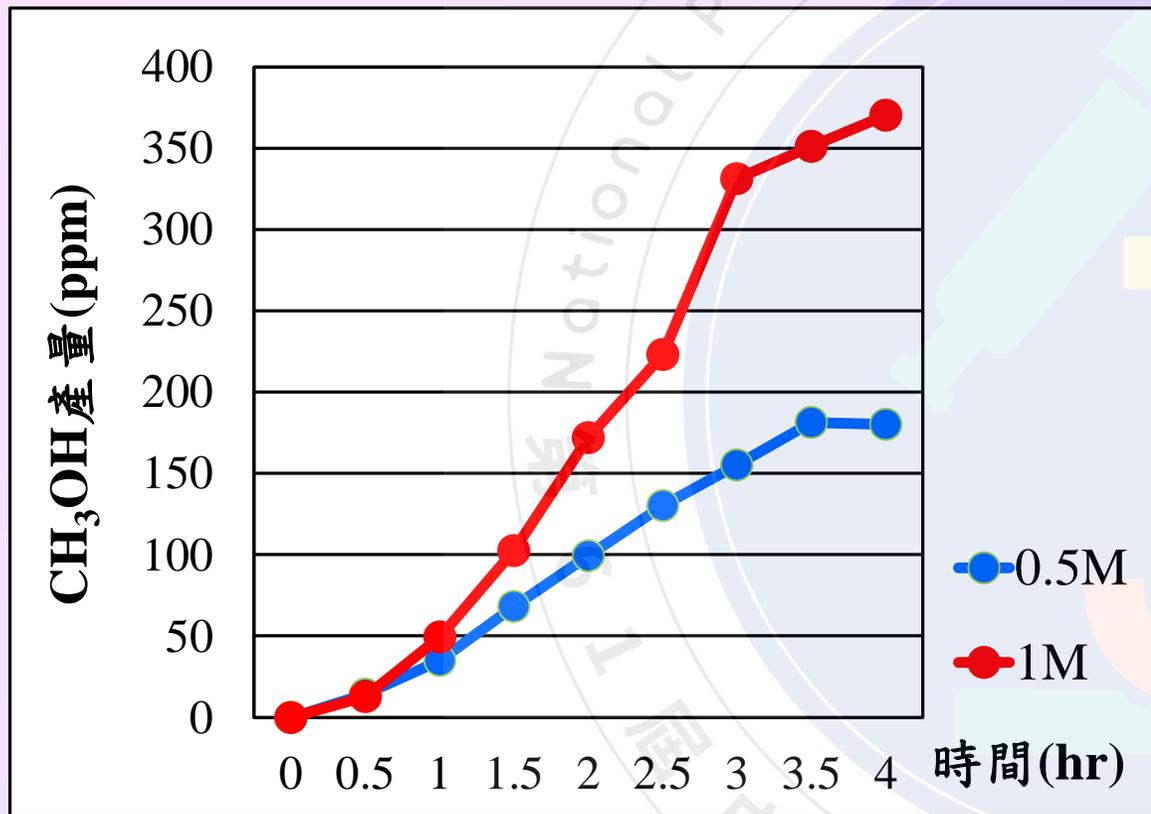


濃度高低依序為：稻殼 > 核桃殼 > 葵瓜子殼 > 花生殼

濃度高低依序為：稻殼 > 葵瓜子殼 > 花生殼 > 核桃殼

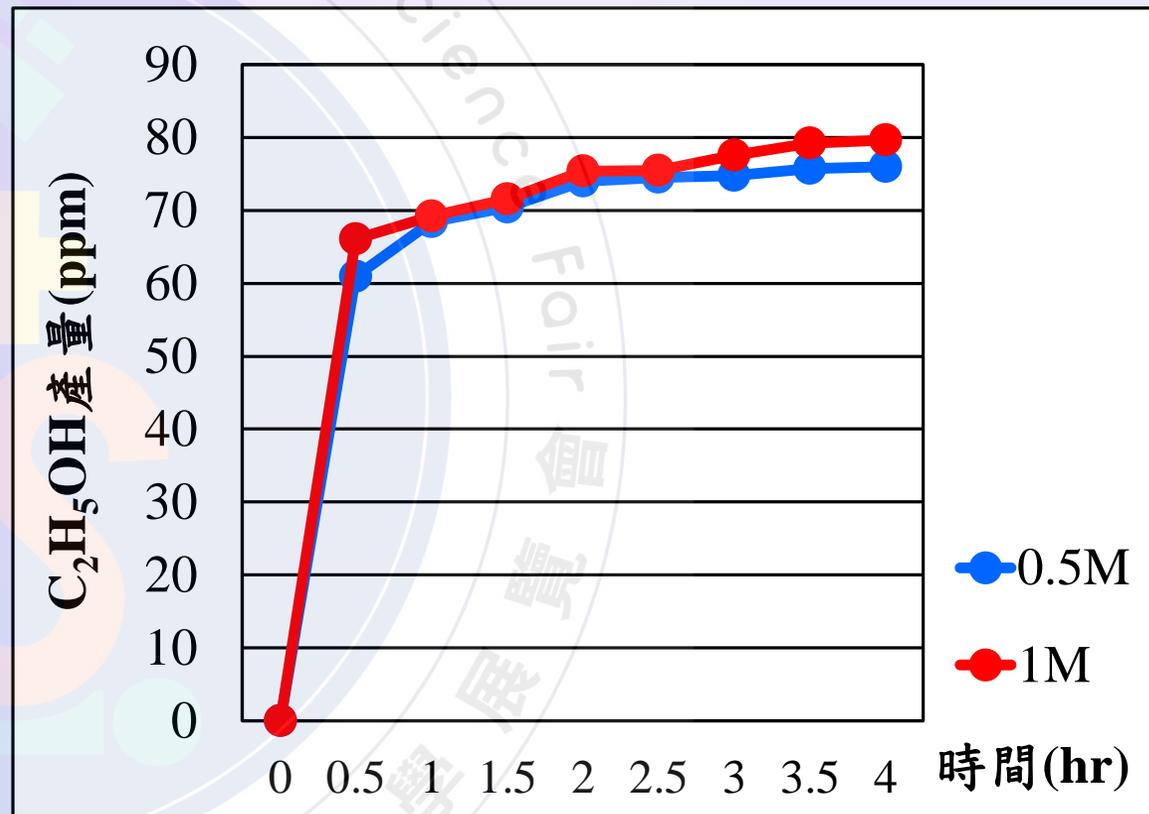
二、以稻殼製成之 AgNO_3 10wt%之觸媒於不同濃度 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 中的產物濃度

(一) CH_3OH 濃度



濃度高低依序為：1M > 0.5M

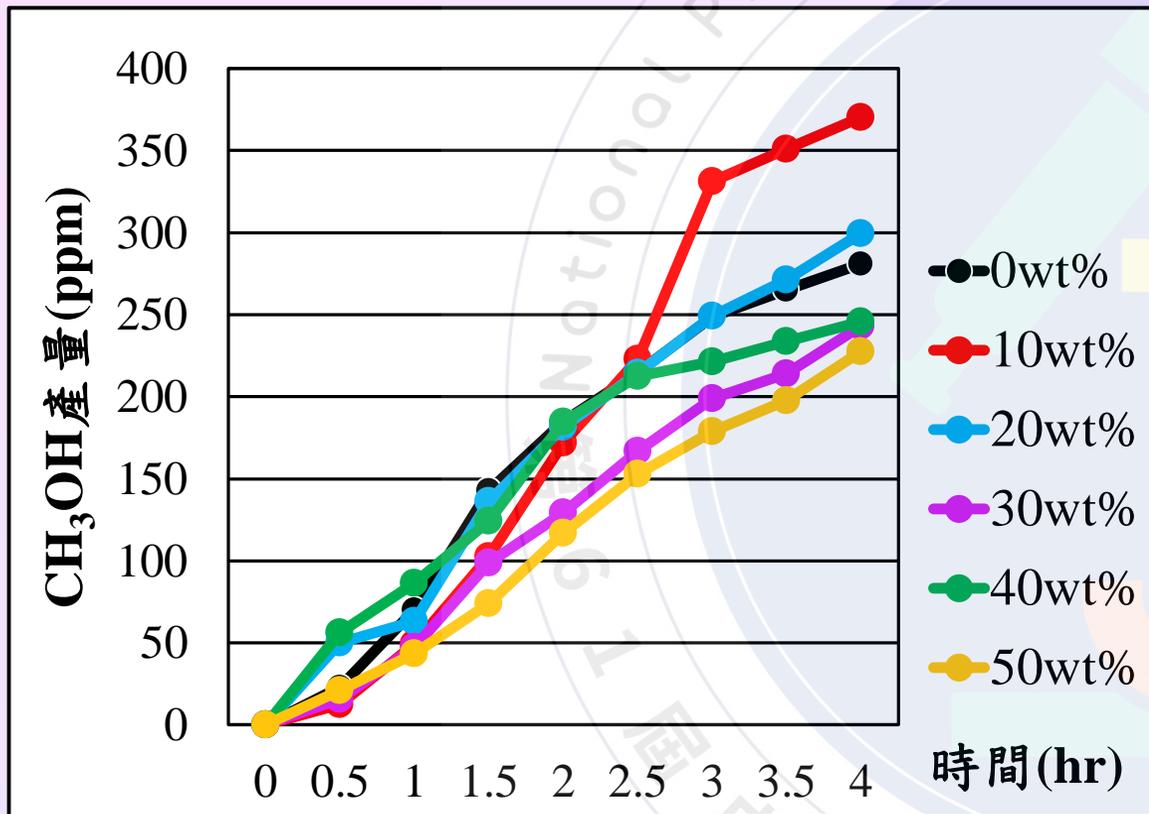
(二) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度



濃度高低依序為：1M > 0.5M

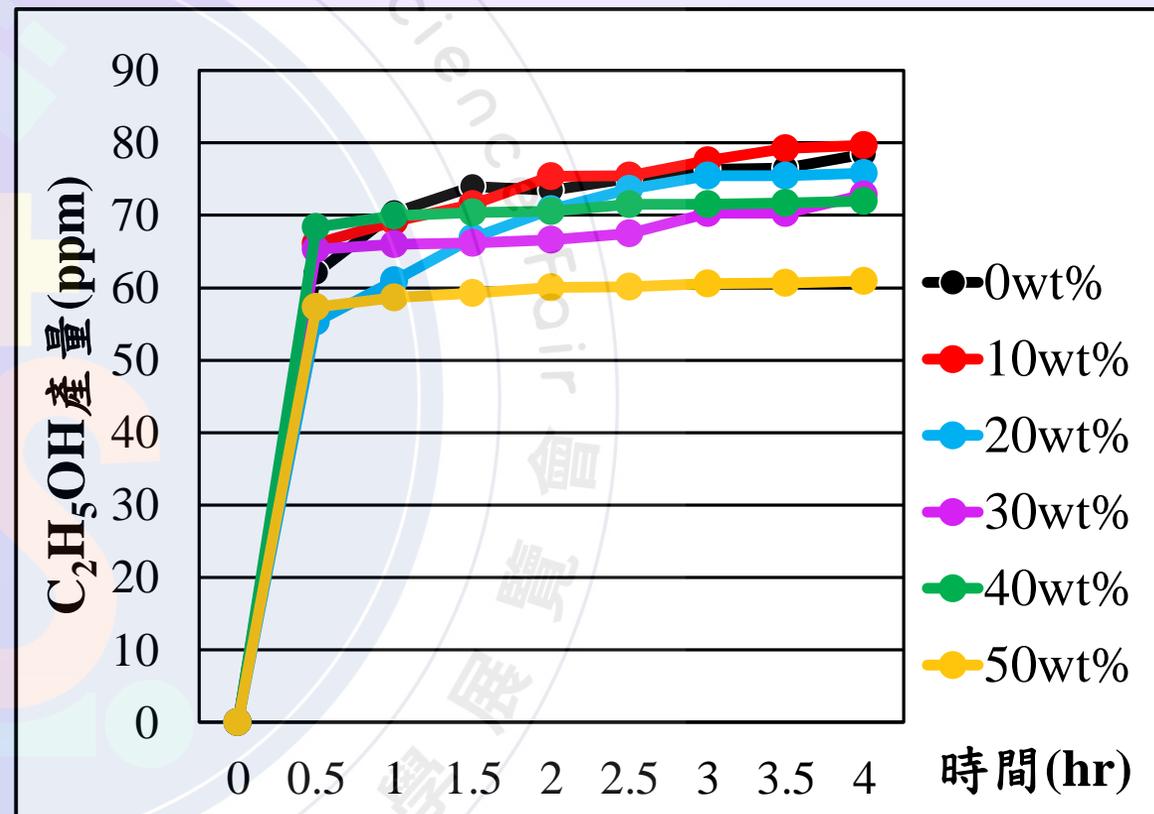
三、不同AgNO₃重量百分濃度之Ag/SiO₂觸媒於1M NaOH_(aq)中的產物濃度

(一) CH₃OH濃度



濃度高低依序為：10% > 20% > 0% > 30% ≈ 40% > 50%

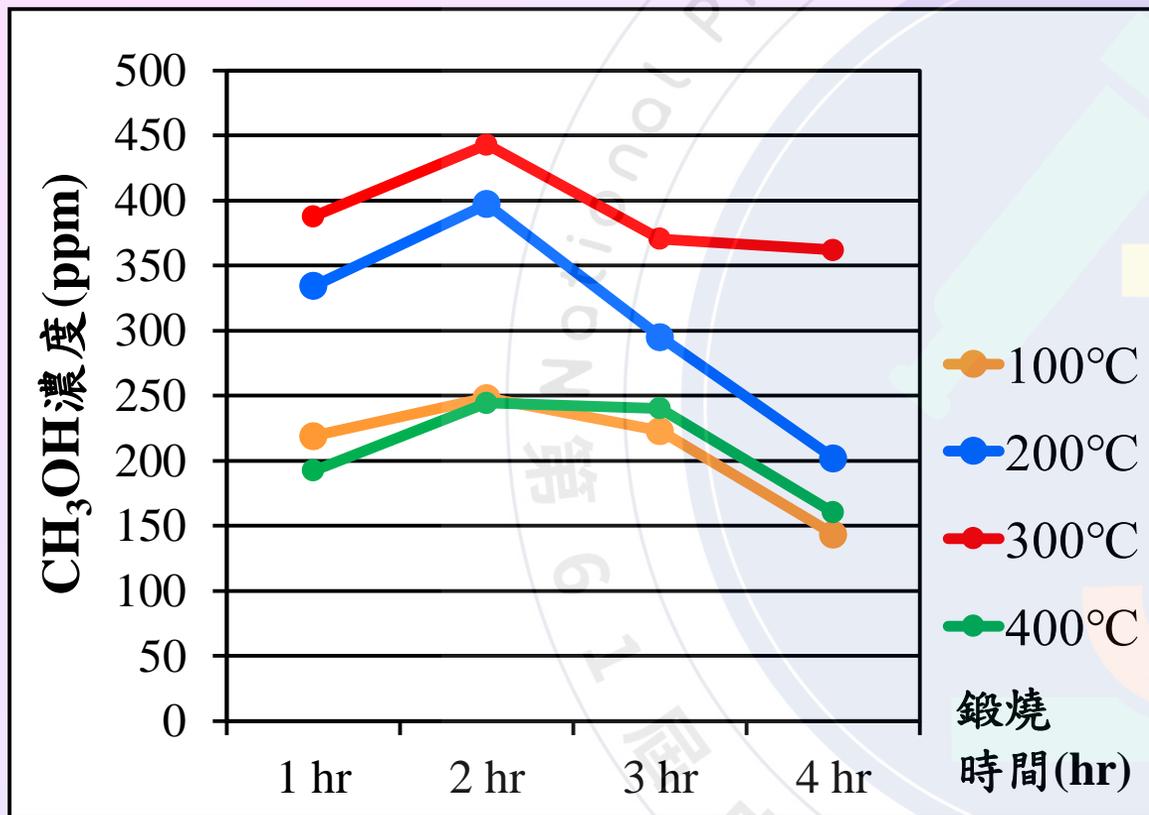
(二) C₂H₅OH濃度



濃度高低依序為：10% > 0% > 20% > 30% ≈ 40% > 50%

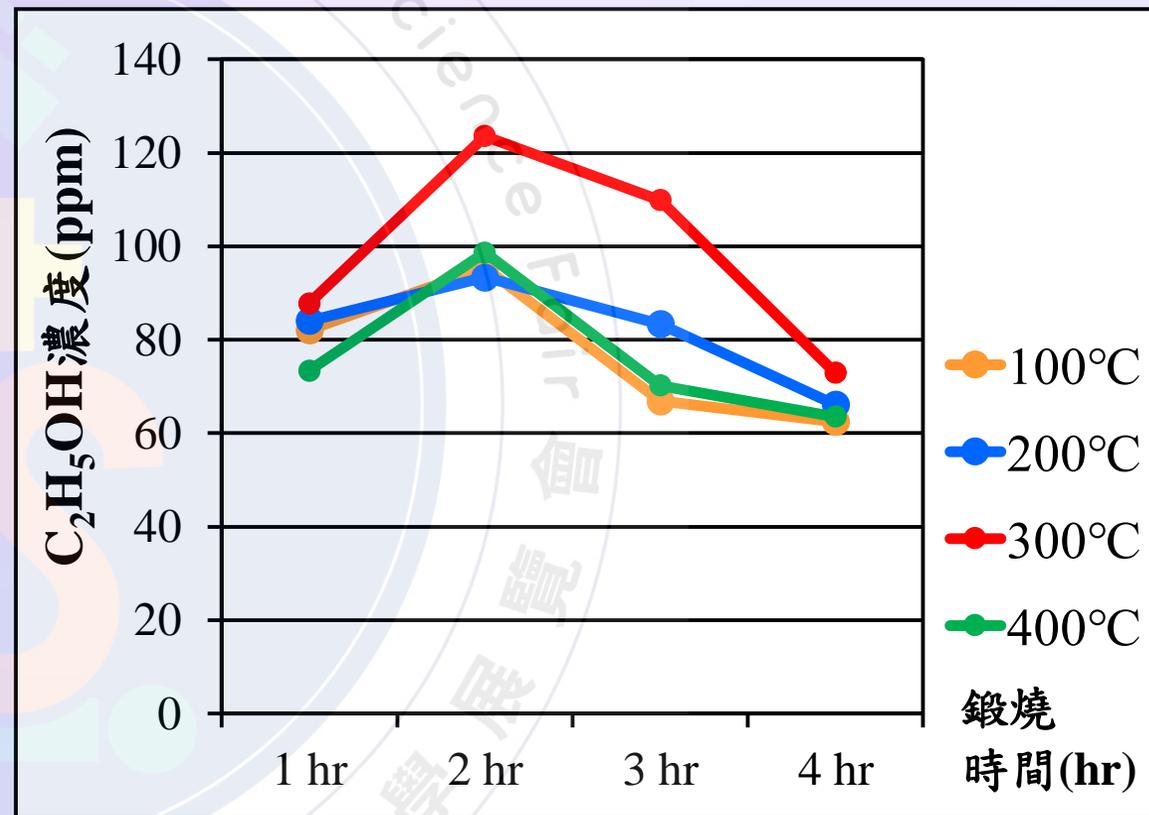
四、以不同條件鍛燒 AgNO_3 10wt%之觸媒於1M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 中的產物濃度

(一) CH_3OH 濃度



濃度高低依序為：300°C > 200°C > 400°C > 100°C

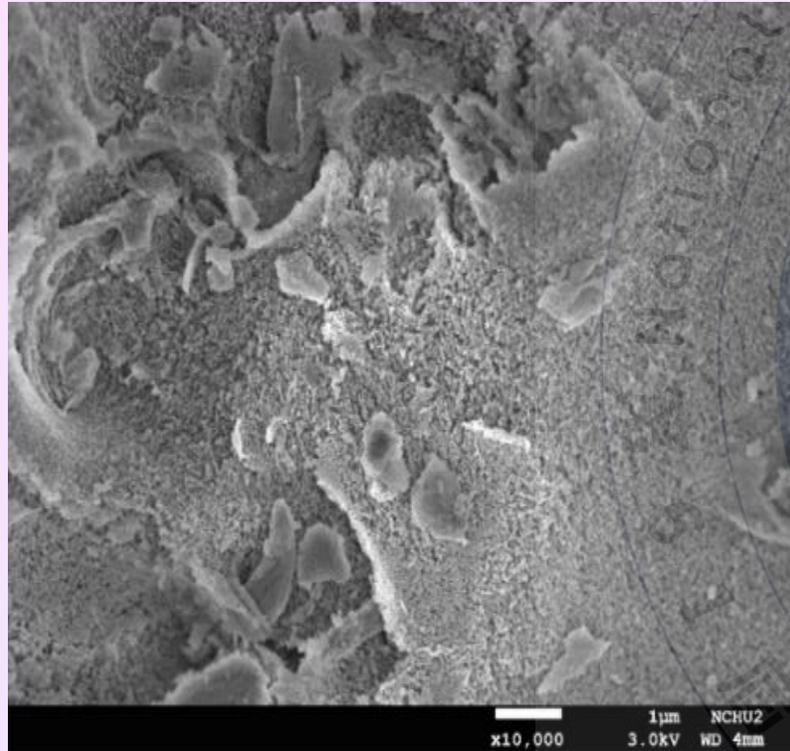
(二) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度



濃度高低依序為：300°C > 200°C > 400°C > 100°C

五、SEM分析—觀察觸媒表面構造及分布

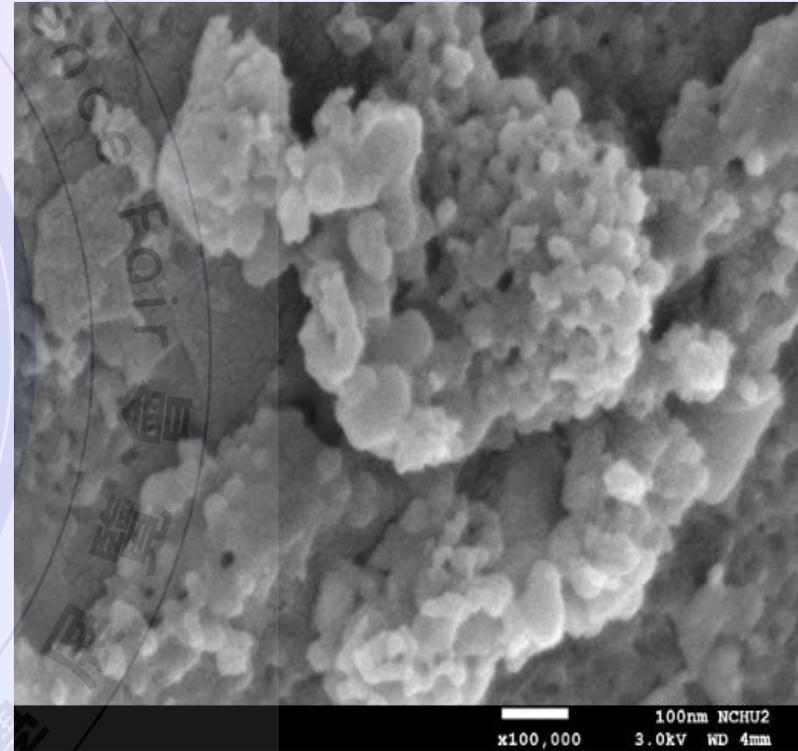
(一) 鍛燒後之稻殼粉末



(二) 10wt% Ag/SiO₂觸媒



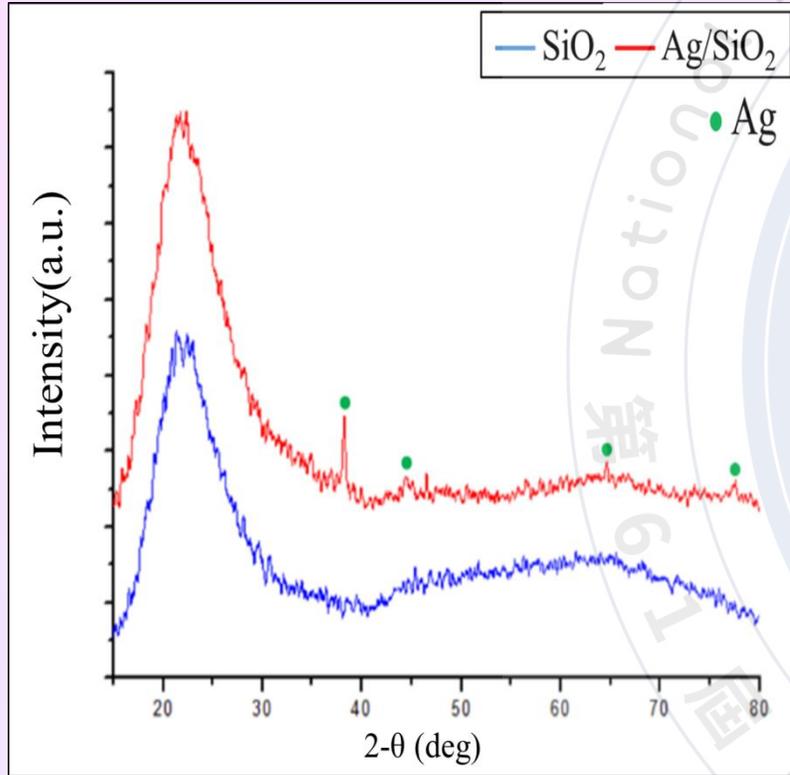
(三) 10wt% Ag/Ag₂O/SiO₂觸媒



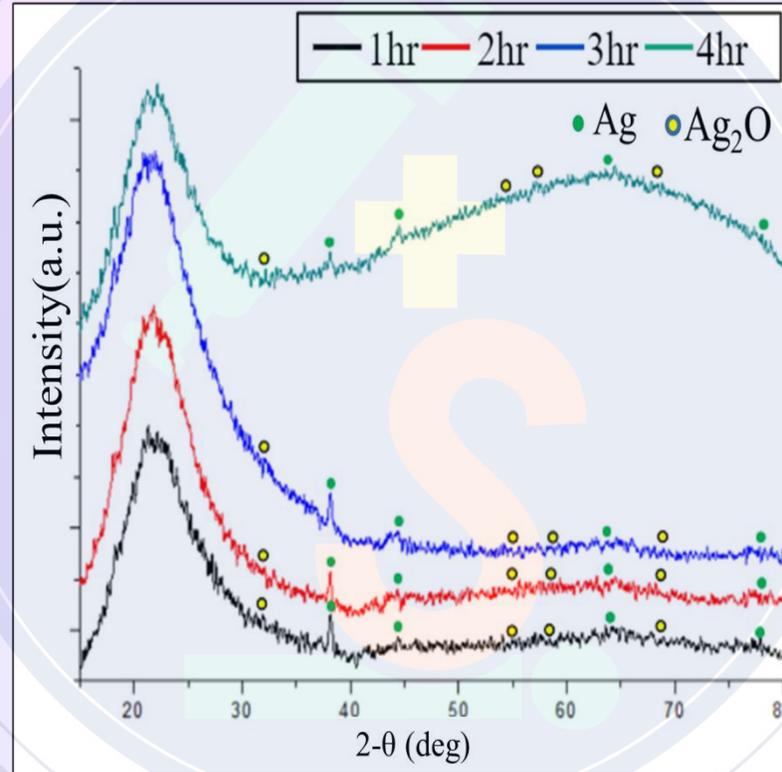
觸媒確實吸附Ag，觸媒與吸附之Ag均為奈米級分子，鍛燒後之觸媒**表面積增加**，利於反應進行。

六、XRD圖—確立觸媒的組成成分

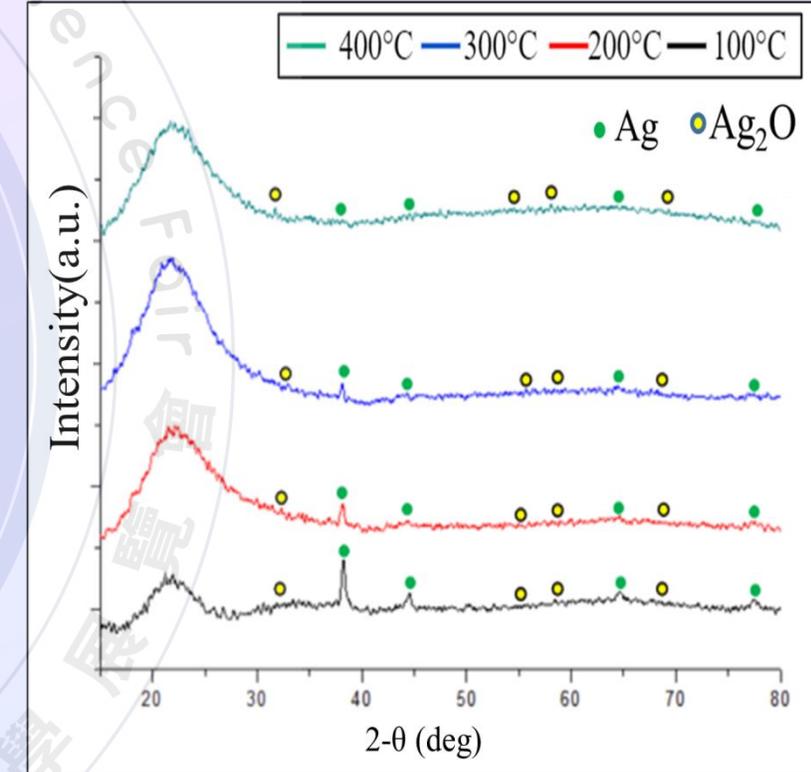
(一) 是否添加銀之觸媒成分



(二) 鍛燒兩小時之觸媒成分



(三) 以300°C鍛燒之觸媒成分

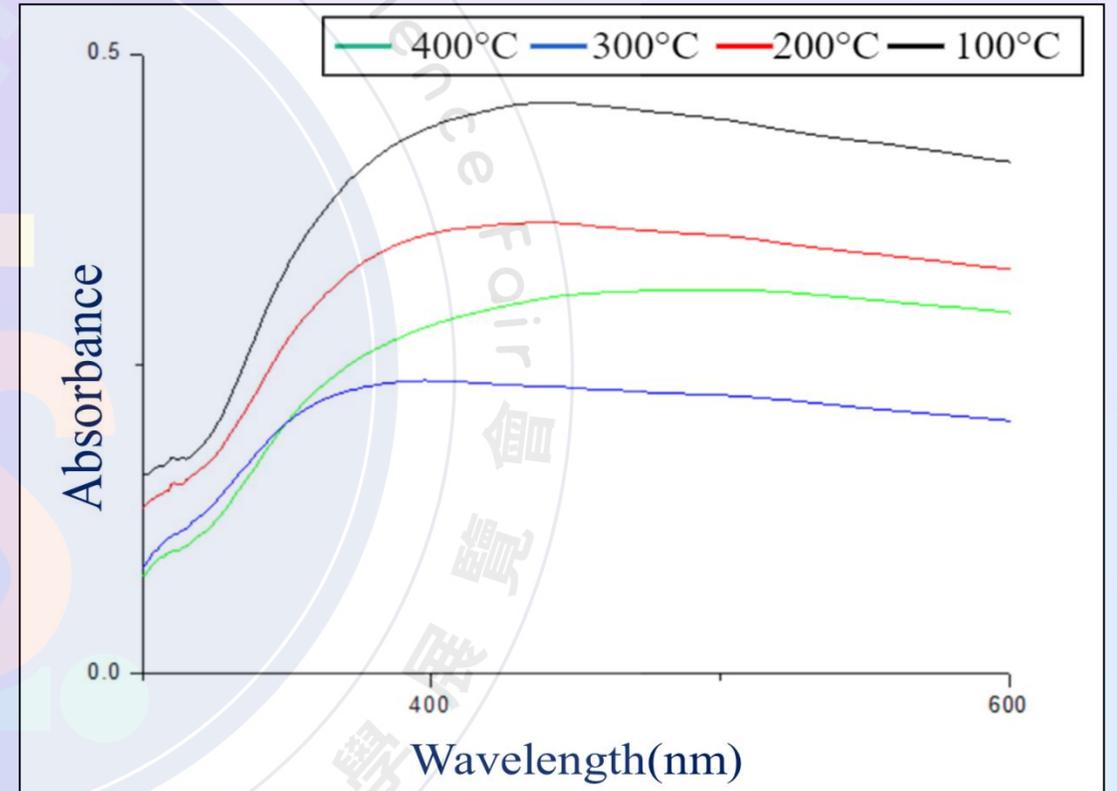
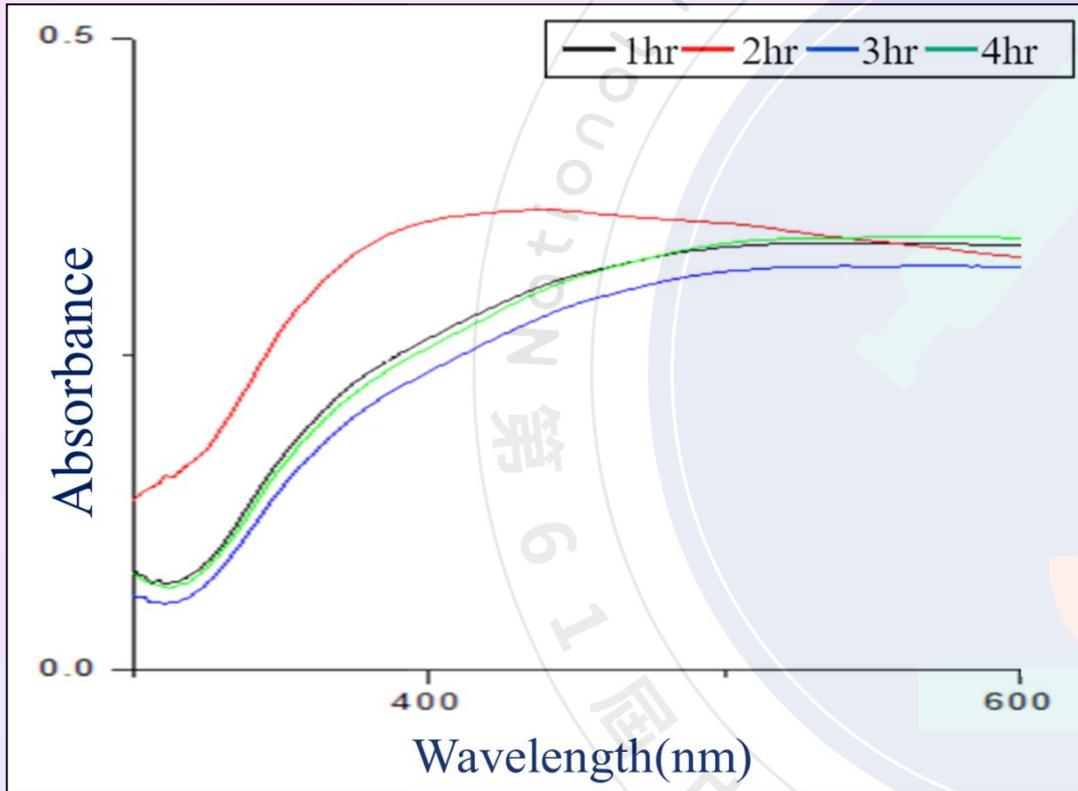


成功吸附Ag，鍛燒後Ag隨溫度與時間之增加逐漸轉為Ag₂O，且鍛燒4hr之觸媒已變性。

七、DRS分析—分析10wt% Ag/Ag₂O/SiO₂觸媒的可見光與紫外光之吸收率

(一) 以不同溫度鍛燒2hr之觸媒之光吸收率

(二) 以300°C不同時長鍛燒之觸媒之光吸收率



光吸收率高低依序為：100°C > 200°C > 400°C > 300°C

光吸收率高低依序為：2hr > 1hr > 4hr > 3hr

肆、結論

一、以不同殼類製作奈米光觸媒之光催化效果

(一)觸媒催化產生 CH_3OH 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度最高為：**稻殼**

二、在不同 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 濃度下中觸媒之光催化效果

(一)觸媒催化產生 CH_3OH 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度最高為：**1M**

三、不同 AgNO_3 重量百分比之觸媒光催化效果

(一)觸媒催化產生 CH_3OH 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度最高為：**10%**

四、不同鍛燒條件下之 AgNO_3 重量百分比10%觸媒之光催化效果

(一)於不同鍛燒時間時，觸媒催化產生 CH_3OH 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度最高為：**鍛燒 2hr**

(二)於不同鍛燒溫度時，觸媒催化產生 CH_3OH 與 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 濃度最高為：**鍛燒 300°C**

肆、結論

- 五、由SEM分析可確認此光觸媒為奈米級（直徑約為100nm），且加入AgNO₃的觸媒經鍛燒後，其表面形成許多細小顆粒，增加觸媒可催化的表面積，故催化效果比未鍛燒之觸媒佳。
- 六、由XRD分析可知Ag的含量因鍛燒溫度和時間的增加而減少，且鍛燒時間過長會使觸媒變性。
- 七、由DRS分析可推測觸媒之催化效果是以鍛燒時間為影響反應產量之主因，鍛燒溫度為次因。